

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 33 • HEFT 6 • NOVEMBER 1938

## *Über die Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak: Magnetismus; thermische Ausdehnung; Zustand des gelösten Natriums<sup>1)</sup>*

*Von Erich Huster*

(Mit 13 Abbildungen)

Inhalt: I. Einleitung. — II. Ziel und Gedankengang der Untersuchung. — III. Experimentelles. — IV. Meßergebnisse. — V. Deutung der Ergebnisse. — VI. Sonstige Eigenschaften der Lösungen und die Deutung des magnetischen Verhaltens. — VII. Zusammenfassung.

### I. Einleitung

Die metallische Leitfähigkeit und der kupfer- oder bronze-ähnliche metallische Glanz hochkonzentrierter Lösungen der Alkali- und Erdalkalimetalle in flüssigem Ammoniak gehen mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr verloren. Die Leitfähigkeit wird schließlich elektrolytisch, die Farbe erst undurchsichtig schwarzblau, dann hellblau. Die hier vorliegende einzigartige Möglichkeit, durch bloße Verdünnung durch ein Nichtmetall kontinuierlich vom metallischen zum nichtmetallischen Zustand zu kommen, läßt erwarten, daß Untersuchungen dieser Systeme Einblick in die Natur des metallischen Zustandes gewähren können.

Über die Ergebnisse der bisher vorliegenden Untersuchungen — die meisten und wichtigsten Arbeiten verdankt man C. A. Kraus<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern — findet man eine kurze Zusammenfassung bei Jaffe<sup>3)</sup>. Im folgenden sei nur das für die Problemstellung dieser Arbeit besonders wichtige elektrische Verhalten der Natriumlösungen in flüssigem  $\text{NH}_3$  kurz beschrieben. (Die Lösungen der

1) D 4. — Über diese Arbeit wurde auf dem Deutschen Physiker- und Mathematikertag in Bad Kreuznach am 24. Sept. 1937 berichtet; vgl. E. Huster u. E. Vogt, *Ztschr. f. techn. Phys.* **18**, S. 578. 1937.

2) C. A. Kraus, z. T. mit Mitarbeitern, zahlreiche Arbeiten, meist im *Journ. Am. Chem. Soc.* Hier wichtig: **29**, S. 1557. 1907; **30**, S. 1197. 1908; **30**, S. 653 u. 1323. 1928 (zitiert als I u. II); **36**, S. 864. 1914 (III); **43**, S. 749 u. 2529. 1921 (IV u. V); **44**, S. 1941 u. 1949. 1922 (VI); **47**, S. 725. 1925; **49**, S. 2206. 1927 (VII). — Zusammenfassende Berichte: C. A. Kraus, *Journ. Frankl. Inst.* **212**, S. 537. 1931. W. C. Johnson u. A. W. Meyer, *Chem. Rev. S.* **8**, S. 273. 1931.

3) Vgl. H. Jaffe, *Ztschr. f. Phys.* **93**, S. 741, 1935.

anderen Metalle verhalten sich ähnlich.) Abb. 1 zeigt die Äquivalentleitfähigkeit (ÄL) und den Temperaturkoeffizienten (TK) der Leitfähigkeit als Funktion der Na-Konzentration. Die ÄL, die bei den größten Verdünnungen einige Male größer ist als die von Salzlösungen gleicher Konzentration in flüssigem  $\text{NH}_3$ , fällt mit zunehmender

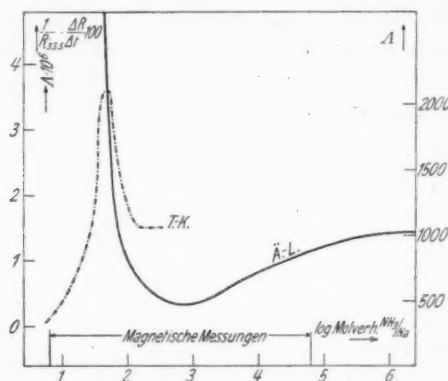


Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeit (—) und Temp.-Koeff.  $-\frac{1}{R} \left( \frac{dR}{dt} \right)$  (---) der  $\text{Na}/\text{NH}_3$ -Lösungen. [Nach Kraus (IV, VI)]

bei Raumtemperatur (V). Das erscheint recht gering, wenn man berücksichtigt, daß die Elektronenkonzentration gegenüber dem kompakten Na-Metall auf fast  $\frac{1}{10}$  gesunken ist.

Der TK. der Leitfähigkeit ist für verdünnte Lösungen von der gleichen Größenordnung wie bei Elektrolyten. Bei rund  $45 \text{ NH}_3/\text{Na}$  hat er ein scharfes Maximum, dann sinkt er rasch bis fast auf Null ab für die gesättigte Lösung (VI).

Kraus wies nach, daß in den verdünnten Lösungen Ionenleitung vorliegt, wobei der positive Träger sich als das gewöhnliche  $\text{Na}^+$ -Ion erwies (II, III). Der negative Träger hat eine siebenmal größere Beweglichkeit als der positive (II, III) und übertrifft damit, soweit bekannt, alle Ionenbeweglichkeiten in flüssigem  $\text{NH}_3$  erheblich<sup>1)</sup>. — In sehr konzentrierten Lösungen ist der Materietransport unmeßbar klein, die Leitung wird metallisch, die Träger sind Elektronen.

Wie kann man sich nun den Zustand des gelösten Na vorstellen, genauer: was kann man nach den elektrischen Messungen über Dissoziation und Solvation des gelösten Metalles aussagen?

1) Vgl. P. Walden, Elektrochemie nichtwäßr. Lösungen, 1924, S. 188.

Die konzentrierten Lösungen sind flüssige Metalle, d. h., die Na-Atome sind in ihnen ebenso in  $\text{Na}^+$ -Ionen und Leitungselektronen gespalten wie im kompakten elementaren Na. Quantenmechanisch wurde die Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen von Farkas<sup>1)</sup> behandelt. — Aus der Hallspannung der festen Verbindung  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  bei  $-190^\circ \text{C}$  berechnet Jaffe (a. a. O.), daß die Konzentration der freien Elektronen gleich der Atomkonzentration ist. Es ist anzunehmen, daß es in den konzentrierten Lösungen ebenso ist. — Wahrscheinlich sind die positiven Ionen stark solvatisiert. Die Existenz metallisch leitender fester Verbindungen des  $\text{NH}_3$  mit dem Li und den Erdalkalien (I) ist vielleicht ein Hinweis darauf.

Für die verdünnten Lösungen sind zwei verschiedene Auffassungen möglich.

A. Kraus nimmt an, daß in ihnen ein Gleichgewicht zwischen Na-Atomen,  $\text{Na}^+$ -Ionen und Elektronen besteht:  $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e^-$ . Das Minimum der ÄL. erklärt er durch geringe Dissoziation, das Maximum des TK. der Leitfähigkeit durch starke Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes. Daß das Maximum des TK. bei wesentlich höherer Konzentration liegt als das Minimum der ÄL., kann so verstanden werden, daß von diesem Minimum aus die Dissoziation mit steigender Konzentration zwar noch weiter sinkt, dies aber durch die sehr schnell steigende Beweglichkeit der verbleibenden Elektronen überkompensiert wird. — Weiter nimmt er an, daß ein Teil der Elektronen durch  $\text{NH}_3$ -Molekeln solvatisiert ist, und zwischen freien und solvatisierten Elektronen ein Gleichgewicht besteht. Bei rund 50  $\text{NH}_3/\text{Na}$  berechnet er aus gemessenen Konzentrationsspannungen, daß wenigstens  $\frac{1}{3}$  der Elektronen dauernd frei ist (IV). Mit steigender Konzentration soll dann ein zunehmender Bruchteil der Elektronen frei werden wie im kompakten Metall, weil das  $\text{NH}_3$  zur Solvation aller Elektronen nicht mehr ausreicht. Dieser Teil übernimmt bei hohen Konzentrationen praktisch den gesamten Ladungstransport.

B. Man kann jedoch die Lösungen auch bei allen Konzentrationen einfach als verdünnte Metalle mit freien Leitungselektronen betrachten. Farkas (a. a. O.) weist darauf hin, daß der Verlauf der ÄL. der verdünnten Lösungen durch die von Kohlrausch für viele Elektrolyte gefundene Beziehung  $A_c = A_\infty - a\sqrt{c}$  dargestellt werden kann, die durch die Debye-Hückelsche Theorie eine Begründung fand. Er nimmt somit für alle Konzentrationen vollständige Dissoziation an. — Die Solvation der Elektronen ist

1) L. Farkas, Ztschr. f. phys. Chem. A 161. S. 355. 1932.

wahrscheinlich auch in den verdünnten Lösungen nur schwach. Die abnorm hohe Beweglichkeit der Elektronen, die sich vielleicht ebenso verstehen läßt wie die durch Hückel<sup>1)</sup> gedeutete hohe Beweglichkeit der  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen in wäßrigen Lösungen, wäre sonst schwer verständlich.

## II. Ziel und Gedankengang der Untersuchung

Neben dem elektrischen Verhalten mußte ganz besonders aufschlußreich der Magnetismus der Lösungen erscheinen. Zu erwarten war dafür folgendes:

Die in den konzentrierten Lösungen metallischer Leitfähigkeit enthaltenen freien Leitungselektronen sollten den schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus des entarteten Elektronengases der Metalle haben, im folgenden kurz „entarteter“ Paramagnetismus genannt.

Mit zunehmender Verdünnung aber sollte sich, sei es, daß sich neutrale Atome bilden, sei es, daß die Entartung der Elektronen aufgehoben wird, schließlich starker, gemäß dem Curie-Weiss'schen Gesetz temperaturabhängiger Paramagnetismus des gelösten Na ausbilden, im folgenden „normaler“ Paramagnetismus genannt. In einer magnetischen Untersuchung der Lösungen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur sollte also ein kontinuierlicher Übergang von entartetem zu normalem Paramagnetismus, oder anders ausgedrückt, von der Fermi-Statistik zur Maxwell-Boltzmann-Statistik dem Experiment zugänglich sein.

Der Verlauf dieses Überganges sollte einen Schluß auf seine Ursache erlauben und somit vielleicht zur Entscheidung zwischen beiden Auffassungen von den verdünnten Lösungen beitragen können. — Diese Behauptung macht eine Besprechung im einzelnen notwendig.

Da man die konzentrierten Lösungen nach allem über sie bekannten als flüssige Metalle betrachten muß, ist die Energieverteilung ihrer Leitungselektronen durch die Fermische Verteilungsfunktion

$$f(x, y, z; p_x, p_y, p_z) = \frac{2}{h^3} \frac{1}{A^{-1} e^{\epsilon/kT} + 1}$$

zu beschreiben, wobei durch  $A$  das sogenannte „Entartungskriterium“ gegeben wird. Für  $A \gg 1$  liegt völlige Entartung vor; für  $A \ll 1$  geht die Fermische Verteilungsfunktion in die Maxwellsche über:

$$f(x, y, z; p_x, p_y, p_z) = \frac{N e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{(2 \pi m k T)^{3/2}}.$$

1) E. Hückel, Ztschr. f. Elektrochem. 34. S. 546. 1928.



Für diesen Fall ist

$$A = \frac{N h^3}{2 (2 \pi m k T)^{3/2}}$$

wobei  $N$  die Teilchenzahl im  $\text{cm}^3$ ,  $m$  ihre Masse ist. Bei normalen Metallen ist bei allen erreichbaren Temperaturen  $A \gg 1$ . Die Leitungselektronen gehorchen der Fermistatistik, ihre Spins stehen größtenteils paarweise antiparallel.

Ein entartetes Gas freier Elektronen weist den schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf, wie ihn Pauli<sup>1)</sup> als erster berechnete; er wird durch einen von der Bahnbewegung der Elektronen herrührenden Diamagnetismus um  $1/3$  herabgesetzt<sup>2) 3)</sup>. Es bleibt ein Paramagnetismus, wie man ihn, in der Größenordnung mit der Theorie übereinstimmend, bei den Alkalimetallen findet.

Diesen „entarteten Paramagnetismus“ sollte man auch bei dem Na in den konzentrierten Na-NH<sub>3</sub>-Lösungen metallischer Leitfähigkeit finden. Sein Betrag sollte wegen der geringeren Elektronenkonzentration etwas größer sein als in kompakten Metallen. Die Theorie liefert nämlich für die Suszeptibilität freier Elektronen nach Abzug des Landauschen Diamagnetismus den Wert:

$$\chi_E = -1,25 \cdot 10^{-6} n^{1/3} V^{2/3} \text{ } ^4),$$

bezogen auf ein Grammatom, wobei  $n$  die Zahl der 'pro Atom abgegebenen Elektronen,  $V$  das Atomvolumen ist.  $\chi_E$  steigt also bei gegebenem  $n$  mit abnehmender Elektronenkonzentration an.

Der Verlauf der Suszeptibilität des gelösten Na mit wachsender Verdünnung aber sollte stark davon abhängen, welche Auffassung von den verdünnten Lösungen der Wirklichkeit besser entspricht.

A. Ist die Kraussche Auffassung richtig, so sollte die Suszeptibilität des gelösten Na stark ansteigen, sobald die Lösung einen nennenswerten Bruchteil an neutralen Atomen enthält, spätestens also im Bereich des Minimums der ÄL., möglicherweise aber schon bei 50 NH<sub>3</sub>/Na, wo das Maximum des TK. der Leitfähigkeit vielleicht das Minimum der Dissoziation vermuten läßt. Denn neutrale Atome müßten bei allen Konzentrationen normalen Paramagnetismus zeigen, wie ihn etwa die Sauerstoffmolekeln in flüssigem Sauerstoff oder den flüssigen Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen aufweisen. Die statistische Betrachtung ist dann nämlich nicht mehr auf Elektronen, sondern auf Na-Atome zu erstrecken; und wendet man das Entartungskriterium auf so schwere Teilchen an, so wird auch bei den höchsten

1) W. Pauli jun., Ztschr. f. Phys. **41**. S. 81. 1927.

2) L. Landau, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 629. 1930.

3) E. Teller, Ztschr. f. Phys. **67**. S. 311. 1931.

4) Vgl. E. Vogt, Ergeb. d. exakten Naturw. **XI**. S. 327.

Konzentrationen  $A \ll 1$ ; d. h. es gilt die Maxwellsche Verteilungsfunktion, und wir haben normalen Paramagnetismus. Die Suszeptibilität sollte einem Bohrschen Magneton pro gelöstem Atom entsprechen, da beim Na-Atom nur der Spin des Valenzelektrons das magnetische Moment bestimmt. Die gemessene Suszeptibilität sollte den Dissoziationsgrad berechnen lassen. — Bei Verdünnungen jenseits des Leitfähigkeitsminimums oder schon etwas früher sollte der Paramagnetismus wieder abnehmen entsprechend der zunehmenden Dissoziation, sofern nicht die Aufhebung der Entartung der Elektronen einen neuen Anstieg bedingt oder den Abfall des Na-Atom-Paramagnetismus kompensiert. (Vgl. Abb. 2.)

B. Falls man aber die Lösungen bei allen Konzentrationen als verdünnte Metalle auffassen darf, würde an ihnen eine Prüfung der Abhängigkeit der Fermi-Funktion von Elektronenkonzentration und Temperatur möglich sein, eine Prüfung, die an kompakten Metallen bekanntlich unmöglich ist.

Das Konzentrationsgebiet, in dem die Aufhebung der Elektronen-entartung durch Verdünnung erfolgen sollte, errechnet sich durch Einsetzen der bekannten Temperatur der Lösung in den Ausdruck für die Entartungstemperatur:

$$T_e = \frac{\hbar^2}{2mk} (3\pi^2 N)^{2/3}.$$

Jenseits der so berechneten Verdünnung sollte sich normaler Paramagnetismus finden, der im Grenzfall einem Bohrschen Magneton pro Elektron, vermindert um den Elektronendiamagnetismus, entsprechen müßte. Für nicht entartete freie Elektronen erhält man aus dem Landauschen Ansatz die diamagnetische Suszeptibilität

$$\chi = -\frac{n\mu_B^2}{3kT^2},$$

also wieder  $1/3$  des sich für den Paramagnetismus ergebenden Wertes.

Für die verdünntesten Lösungen ist demnach ein Paramagnetismus zu erwarten, der  $2/3$  bis 1 Bohrschem Magneton entspricht, da die Elektronen nicht völlig frei sein werden, und Bindung den diamagnetischen Anteil herabsetzen sollte, weil vollständige Bindung zu Na-Atomen mit einem Bohrschen Magneton führt<sup>3)</sup>. Abb. 2 zeigt

1) Vgl. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle S. 69 ff.

2) Vgl. F. Bloch, Handb. d. Radiol. 6 (2. Aufl.) II, S. 408.

3) Die hier dargelegte Auffassung der Lösungen als verdünnter Metalle wird im wesentlichen auch von S. Freed und H. Thode vertreten, von denen während des Ganges dieser Untersuchung eine Mitteilung über eine Arbeit gleichen Zieles erschien. Verff. teilen 3 Meßwerte mit, die mit meinem Befund qualitativ übereinstimmen. (Nature, London 134. S. 774. 1934).

schematisch den nach den beiden Auffassungen zu erwartenden Verlauf der Na-Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Untersuchung wurde begonnen in der Erwartung, daß die Krausschen Vorstellungen im wesentlichen richtig seien.

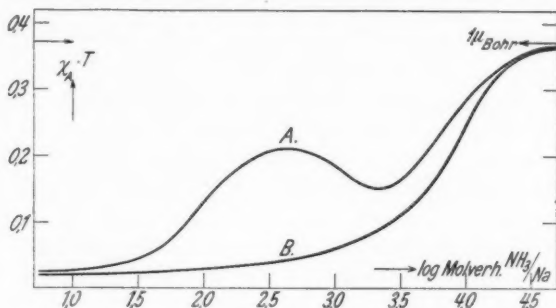
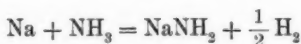


Abb. 2. Zu erwartender Verlauf der Atomsuszeptibilität des gelösten Na bei 200° K.

A: Nach Kraus. B: Für verdünntes Metall

### III. Experimentelles

Die Suszeptibilität der Lösungen wurde nach der Zylinderwägungsmethode bestimmt. — Da Luft die Lösungen rasch zersetzt, mußten die dabei benutzten Wägeröhrchen im Vakuum gefüllt werden. Weiter ist große Reinheit des verwendeten Na und  $\text{NH}_3$  erforderlich; besonders gefährlich sind Spuren von Sauerstoff und Wasser. Nach den Krausschen Untersuchungen scheinen nämlich Na-Oxyd und -Hydroxyd befähigt zu sein, eine Zersetzung der Lösung nach



einzuleiten; auch scheint einmal gebildetes Na-Amid weitere Amidbildung autokatalytisch hervorzurufen.

Die Lösungen wurden in einer Apparatur aus Jenaer Glas hergestellt, die es erlaubte, mehrere verschiedene Konzentrationen nacheinander im Vakuum in Wägeröhrchen umzufüllen.

#### 1. Herstellung der Lösungen

Das U-Rohr (Abb. 3,1) trägt zunächst an seinem rechten Schenkel ein Destillationsrohr (Abb. 3,2), durch das das Na in zwei Schritten eindestilliert wird<sup>1)</sup>. —

1) Das Na ist vorher im Vakuum in Kapillaren und Kammerrohre „einfiltriert“ worden, so daß man es leicht dosieren kann. Verfahren nach E. v. Angerer: Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, 3. Aufl. S. 2. — Herrn O. Bender danke ich für seine Hilfe bei dieser Voreinigung des Na.

Der Bogen zwischen beiden Kammern verhindert, daß der beim Schmelzen des Na freiwerdende Wasserstoff Na-Tröpfchen oder Oxydstückchen bis ins U-Rohr mitreißt. — Danach wird auf dem Na unter Kühlung mit Kohlensäure-Spiritus-Gemisch Ammoniak verflüssigt, das ein bis zwei Tage zur völligen Trocknung in einem an der Apparatur befindlichen Vorratsgefäß auf Na stand. Für die Lösungen wird nur die mittlere Fraktion aus dem Vorrat verwandt.

Die  $\text{NH}_3$ -Destillation darf nur mit geringer Druckdifferenz erfolgen, da sonst selbst bei langen Destillationswegen etwas Na und wohl auch Oxyd aus dem Vorratsgefäß mitgerissen wird, was die Lebensdauer der Lösung beeinträchtigen könnte.

## 2. Umfüllung der Lösungen

Das Wägeröhrchen (Abb. 3, 3) ist durch den von Vogt<sup>1)</sup> angegebenen achsensymmetrischen Hahn verschließbar. Um es zu füllen, setzt man es mit Vakuumschlauch an den Winkelhahn an, evakuiert, spült 3—4mal mit  $\text{NH}_3$ -Gas aus dem Vorratsgefäß und verbindet mit dem U-Rohr.

Durch Schließen des Hahnes über dem U-Rohr kann man die

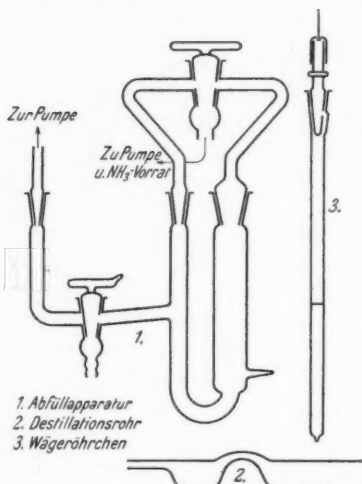


Abb. 3

Schenkel des Gefäßes voneinander und der übrigen Apparatur trennen und die Lösung durch ihren eigenen Dampfdruck in das Wägeröhrchen übertreiben. Dabei steht das Röhrchen in einem Dewargefäß mit gekühltem Spiritus, unter den Winkelhahn und das waagerechte Rohr kommt ein durchlochtetes Gummituch, das mit festem, mit Spiritus befeuchteten Kohlendioxyd gepackt wird. Schließt man jetzt den oberen Hahn, entfernt für einen Augenblick die Kühlung vom U-Rohr und berührt dessen rechten Schenkel leicht mit zwei Fingern, so schießt die Lösung heftig in das Röhrchen hinein. — Durch Rückdestillieren bringt man die Füllung auf das richtige Maß, schließt Röhrchen und Winkelhahn und nimmt das Röhrchen ab.

Die nächste Abfüllung kann erfolgen, nachdem das Innere des Winkelhahnes gesäubert und getrocknet und weiteres  $\text{NH}_3$  im U-Rohr kondensiert ist.

Die verschiedenen Querschnitte der Gefäßschenkel (20 und 11 mm Lumen) erlauben eine erste Abfüllung schon bei geringer Füllhöhe. Durch schrittweise Steigerung der Füllhöhe wurde zwischen erster und letzter der vier nacheinander vorgenommenen Abfüllungen ein Konzentrationsverhältnis von etwa 3:1 erreicht.

Bei diesem Verfahren ist es unvermeidlich, daß die Lösungen das Hahnfett (Hanff & Buest) berühren. Es wurde gefunden, daß das Fett in flüssigem  $\text{NH}_3$  nicht merklich löslich ist; auch leitet es keine Zersetzung unter Zerstörung des

elementaren Na ein: Abfüllungen mit nur 1 Atom Na auf  $5-6 \cdot 10^4$  Molekeln  $\text{NH}_3$  hatten selbst nach 5 Tagen ihre zart hellblaue Färbung nicht merklich geändert. — Um eine Berührung der Lösungen mit dem Gummischlauch zu verhindern, wurde dieser mit Fett ausgeschmiert.

### 3. Magnetische Meßanordnung

Bei der magnetischen Messung hing das Wägeröhrchen an einem Faden von einer Mikrowaage<sup>1)</sup> herab im Felde eines du Bois-magneten (bei 15 Amp. 13750 Gauss) frei in einem Kupferzylinder von 10 mm Weite<sup>2)</sup>, dessen oberer Teil von einem durchbohrten Kupferblock mit Heizwicklung umgeben war<sup>3)</sup>, und der mit einem am Magneten befestigten Schraubtischchen justiert wurde<sup>4)</sup>.

Um die bei den benutzten Röhrchen noch immer schwierige Justierung zu erleichtern, wurde der Boden des Cu-Zylinders durch einen mit Fett zu dichtenden Einsteckdeckel ersetzt, so daß Kontrolle durch einen Spiegel möglich wurde. — Bei der Messung steht die Anordnung in einem zwischen die Magnetpole gestellten Dewargefäß.

Das Wägeröhrchen enthält in seinem oberen Teil die Lösung, deren Meniskus sich bereits im praktisch feldfreien Raum befindet (nur noch 900 Gauss). Der untere Teil ist evakuiert.

Diese Anordnung setzt einmal die Leereffekte, die bei im Feld endigenden Röhrchen fast 10 mg betragen, auf Bruchteile eines Milligramms herab. Außerdem aber hat sie noch einen wichtigen Vorteil: Bei im Feld endigendem Rohr mißt man den Effekt des Rohres, vermindert um den der verdrängten Luftsäule. Der Effekt der Luftsäule beträgt:

$$(1) \quad p_L = \frac{\chi_L \cdot \varrho_L (H^2 - H_0^2) q}{2g},$$

wobei

$\chi_L$  die Massenssuszeptibilität der Luft,

$\varrho_L$  die Dichte der Luft,

$q$  den äußeren Röhrchenquerschnitt,

$H, H_0$  die Feldstärken an den Enden des Röhrchens,

$g$  die Schwerebeschleunigung bedeuten.

Für  $-75^\circ \text{C}$ , einen Luftdruck von 760 mm Hg,  $q = 0,385 \text{ cm}^2$  und die angegebenen Feldstärken folgt  $p_L \approx 2,6 \text{ mg}$ . Eine Luftdruckänderung von nur 20 mm Hg würde den Effekt um  $2/76$ , d. h. rund 0,07 mg ändern. Man müßte also stets den Luftdruck rechnerisch berücksichtigen. Bei den benutzten

1) Sartorius-Mikrowaage, Typ MRA nach Prof. Ramberg, Upsala; Belastbarkeit 20 g, Empfindlichkeit: 1 Skt. = 0,01 mg; Luftdämpfung; 3 Ringreiter von zusammen 20 mg von außen aufsetzbar, als Balkenreiter rundes Quarzstäbchen von 2 mg.

2) E. Vogt, Ann. d. Phys. [5] 14. S. 1. 1932.

3) E. Vogt u. H. Krueger, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 758. 1933.

4) E. Hildebrand, Ann. d. Phys. [5] 30. S. 593. 1937.

Röhrchen ist dies nicht nötig, weil die verdrängte Luftsäule zur Feldmitte genügend symmetrisch ist. Wegen der wechselnden und mit der Temperatur sich ändernden Füllhöhe war das gleiche nicht durch Verlegung des Meniskus in die Feldmitte zu erreichen.

#### 4. Meßverfahren

Zur Kühlung des Cu-Zylinders diente gekühlter Spiritus. Die Temperatur wurde mit zwei oben und unten am Cu-Zylinder angelöteten Thermolementen bestimmt, zwischen deren Angaben gemittelt wurde. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden betrug meist rund 1°.

Zu genügend genauer Reproduktion der Feldstärke wurden stets zunächst 17 Amp. eingeschaltet und dann auf 15 Amp. reduziert, die sorgfältig bis zur Ablesung konstant gehalten wurden. — Die Lage des Amperemeters zum Magneten war genau festgelegt, da das Streufeld den Ausschlag merklich beeinflusste. — Da ferromagnetische Verunreinigungen der Lösungen nicht möglich sind, war es nicht notwendig, die Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität zu prüfen.

Da nur zwischen Gefrier- und Siedepunkt des  $\text{NH}_3$  gemessen werden konnte, wurde versucht, wenigstens diesen Bereich vollständig zur Messung zu benutzen. — Läßt man nach Abkühlung des Spiritus etwas feste Kohlensäure auf dem Cu-Block liegen, so stellt sich nach einiger Zeit im Cu-Zylinder eine Temperatur zwischen  $-73$  und  $-76^\circ\text{C}$  ein, die längere Zeit konstant bleibt. — Nacheinander werden nun die Röhrchen aus der Kühlung genommen, zur Durchmischung geschüttelt, trocken gewischt, und zur Messung in die Apparatur gehängt. Nach etwa 1 Std. hat das Röhrchen die Temperatur des Zylinders angenommen, und nun wird je 5–7mal das Gewicht bei aus- und eingeschaltetem Magneten bestimmt. — Zur Messung bei höherer Temperatur kühlt man zunächst bis etwa  $-43^\circ\text{C}$ , und hängt ein Röhrchen ein. Temperatúrausgleich ist nach etwa 1 Std. bei  $-39$  bis  $-38^\circ$  erfolgt, und man bestimmt wieder je 6–7mal das Gewicht bei aus- und eingeschaltetem Felde. Unmittelbar vor Ablesung der Waage wird das erste, sofort danach das zweite Thermolement abgelesen.

Während einer solchen Reihe von Ablesungen steigt die Temperatur um rund  $2^\circ$  an. Gleichzeitig erhöht sich auch das Gewicht um  $0,2$ – $1$  mg, weil sich trotz eines über dem Cu-Zylinder angebrachten Glasringes mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  etwas Feuchtigkeit am Röhrchen oder Faden kondensiert. Der Gewichtsanstieg ist wohl durch mehrere Ursachen bestimmt, wie Luftfeuchtigkeit, geringe Temperaturdifferenz zwischen Röhrchen und Cu-Zylinder usw. Bei  $-75^\circ\text{C}$  fehlt er, vermutlich, weil hier der Cu-Zylinder ein wenig kälter als das Röhrchen ist.

Leider beeinträchtigt der Gewichtsanstieg die Meßgenauigkeit, wie unter 5 gezeigt.

#### 5. Auswertung der Messungen

Trägt man das Gewicht eines Röhrchens bei ein- und ausgeschaltetem Felde als Funktion der Temperatur auf, so erhält man zwei Kurven, deren in Ordinatenrichtung gemessener Abstand der gesuchte Effekt ist.

Da ein Ausgleich der Ablesungen durch Kurven in dieser Darstellung oft nur schlecht möglich war, wurden zunächst die Punkte geradlinig mit-

einander verbunden und für alle Punkte der Effekt  $p$  abgelesen (Abb. 4). Ersichtlich fälscht ein kleiner Fehler in der Temperaturbestimmung einen einzelnen Effekt um so stärker, je schneller das Gewicht während der Messung gestiegen ist, doch wird der Fehler durch eine größere Anzahl von Ablesungen weitgehend ausgeglichen. — Die so erhaltenen Effekte werden nun gegen die Temperatur aufgetragen. Da einige Messungen bei mittleren Temperaturen ergaben, daß der Effekt sich im ganzen Bereich linear mit der Temperatur ändert, wurden die Effekte in allen Fällen durch eine Gerade ausgeglichen und so auf  $-75$  und  $-35^{\circ}\text{C}$  extrapoliert. Ein Beispiel zeigt Abb. 5.

Aus den gemessenen Effekten ergibt sich durch Subtraktion des Leereffektes der Effekt  $p_F$  der Lösung, aus dem sich deren Massenssuszeptibilität berechnet zu

$$\chi = \frac{2p_F \cdot g}{q_F(H^2 - H_0^2) \cdot q},$$

wobei die Größen die bei Gl. (1), S. 485 angegebene Bedeutung, bezogen auf die Füllung, haben.

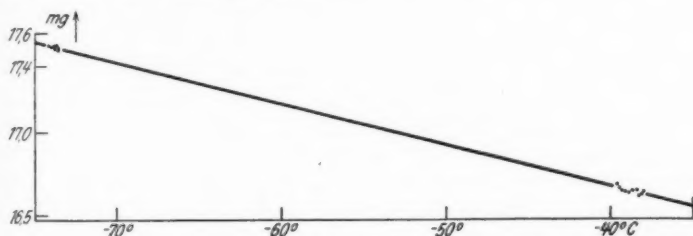


Abb. 5. Effekt eines gefüllten Röhrchens als Funktion der Temperatur

Bei sehr verdünnten Lösungen wurde  $p_F$  auf etwas andere Weise ermittelt (vgl. unter 6.).

## 6. Reproduzierbarkeit

Bei mehrfacher Füllung des gleichen Röhrchens mit der gleichen Substanz war der Effekt bei tiefer Temperatur auf 0,02 mg (rund 1,5‰) reproduzierbar. Die Reproduzierbarkeit war jedoch besser, wenn man die gleiche Füllung mehrmals maß. In zwei Fällen,

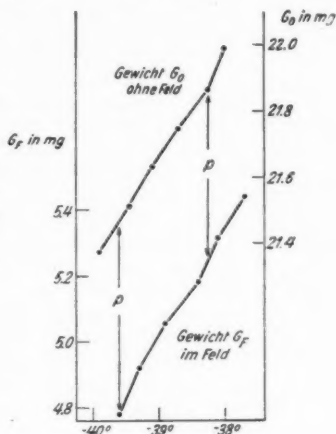


Abb. 4. Ermittlung des magnetischen Effektes  $p$



in denen die Messung nach 24 Stunden wiederholt wurde, war der Effekt auf rund 0,005 mg, d. h.  $\frac{1}{2} \text{ }_{00}^{\circ}$ , reproduzierbar. Weiter lag, falls der Effekt einer Lösung von dem aus mehreren Messungen gebildeten Mittelwert abwich, die Abweichung im allgemeinen bei  $-75$  und  $-35^{\circ}\text{C}$  im gleichen Sinne, obwohl das Röhrchen zwischendurch aus der Apparatur entfernt wurde.

Das mag daran liegen, daß kleine Unterschiede in der Füllhöhe, in der Füllung des Schliffes usw. den Effekt ein wenig beeinflussen und so bei verschiedenen Füllungen stärkere Streuungen hervorrufen.

Diese Beobachtung wurde dazu benutzt, bei den verdünntesten Lösungen die Fehlergrenze herabzusetzen. Bei sehr verdünnten Lösungen ist die Differenz der Effekte von reinem  $\text{NH}_3$  und Lösung in erster Näherung proportional der Suszeptibilität des gelösten Na. Diese Differenz betrug in einigen Fällen nur wenig mehr also 0,02 mg, fiel also fast in den Fehlerbereich. In diesen Fällen wurde das Röhrchen für einen Augenblick geöffnet; die eingedrungene Luft entfärbte die Lösung in wenigen Minuten. Dann wurde die Messung wiederholt. Die geringe Menge des entstandenen Oxydes (rund 0,1 mg auf  $2,5 \text{ cm}^3$  Lösung), das, wie das  $\text{NH}_3$ , diamagnetisch ist, kann magnetisch kaum von Einfluß sein, und es ergab sich auch innerhalb der Fehlergrenzen stets der Effekt des reinen  $\text{NH}_3$ . Die Suszeptibilität des Na wurde aus der Differenz der Effekte vor und nach der Entfärbung berechnet, die nun unabhängig von den genannten zufälligen Einflüssen ist. Ein Berechnungsbeispiel folgt auf S. 497.

#### 7. Querschnitt und Feldstärke

Es genügt, wenn der Ausdruck  $q(H^2 - H_0^2)$  oder genauer

$$2 \int_0^h H \frac{\partial H}{\partial x} q(x) dx$$

( $x$ -Achse in der Röhrchenachse, Füllung von 0 bis  $h$ ) bekannt ist. Der Wert dieses Integrales wurde darum für jedes Röhrchen aus einer Messung an sorgfältig destilliertem Wasser bestimmt, dessen Suszeptibilität zu  $-0,720 \cdot 10^{-6}$  angenommen wurde. — Querschnittsbestimmungen durch Auswägen mit Hg liefern Mittelwerte, die nicht ausreichen, um die verschiedenen Röhrchen untereinander vergleichbar zu machen.

Die Einflüsse von Füllhöhe und Polschubtemperatur auf den Effekt wurden geprüft. Sie fielen bei den vorliegenden Versuchsbedingungen in die Fehlergrenzen.

#### 8. Dichtebestimmungen

Zur Auswertung der magnetischen Messungen mußten nun noch die Dichten der Lösungen ermittelt werden, die nur bei  $-33,8^{\circ}\text{C}$  bekannt waren<sup>1), 2)</sup>.

1) C. A. Kraus, E. S. Carney u. W. C. Johnson, Journ. Am. Chem. Soc. 49. S. 2206. 1927.

2) W. C. Johnson u. A. W. Meyer, Journ. Am. Chem. Soc. 54. S. 3621. 1932.

Zu ihrer Bestimmung wurden 3 Pyknometer (Abb. 6) von 5—6 cm<sup>3</sup> Volumen und 0,2 cm<sup>3</sup> Halsquerschnitt benutzt. (Ein engerer Hals wird bei der nach der Messung vorgenommenen Analyse durch nur schwer entfernbare Na-Krusten oft völlig verstopft.)

Die in der unter 2. beschriebenen Weise gefüllten Pyknometer werden kurz vor der Messung zur Durchmischung kräftig geschüttelt und danach mit senkrecht eingelotetem Halse in ein mit gekühltem Spiritus gefülltes Dewargefäß mit genügend verzerrungsfreiem Sichtstreifen gestellt. Die Meniskusverschiebung gegen zwei in 10 mm Abstand auf den Pyknometerhals geätzte Striche wird mit einem Mikroskop mit Fadenkreuz abgelesen. Das Mikroskop ist auf einem Schlitten mittels einer Mikrometerschraube vertikal verschiebbar (Einteilung  $\frac{1}{1000}$  mm, eine Trommelmeldung  $\frac{1}{2}$  mm, Maximalverschiebung 25 mm). Zur Bestimmung der Temperatur dient ein Thermoelement, dessen Hauptlötstelle sich unmittelbar neben dem Pyknometer im Bade befindet.

Bei etwa  $-75^{\circ}\text{C}$  beginnend, mißt man möglichst rasch in einem Temperaturbereich von  $\frac{1}{2}$ — $1^{\circ}$  den Abstand des Meniskus vom nächsten Ätzstrich 3—5 mal aus. Durch Zugießen von warmem Spiritus heizt man dann schrittweise um rund  $5^{\circ}$ , und macht jeweils eine neue Serie von Ablesungen, sobald Aufhören der starken Meniskusverschiebung den Temperaturengleich anzeigt. Der Spiritus wird dauernd gerührt. Bei jeder Lösung wurde zweimal von  $-70$  bis  $-35^{\circ}\text{C}$  gemessen, soweit nicht Phasentrennung den Temperaturbereich verkleinerte. — Die Reproduzierbarkeit wird noch etwas erhöht, wenn man schrittweise um einige Grade kühlt und abliest, sobald der Meniskus wieder zu steigen beginnt.

Die konzentrierten Lösungen neigen dazu, an den Glaswänden emporzuklettern, so daß die Lage des Meniskus nicht zu erkennen ist. Unterbricht man aber kurz vor der Ablesung das Rühren des Bades für etwa 1 Min. und rührt dann weiter, so zieht sich der dicke und hohe Wandbelag zusammen und nach nochmals 1 Min. wird der Meniskus für kurze Zeit vollkommen scharf, so daß man bequem 5—6 mal ablesen kann. — Die Ursache hierfür kann nur das vertikale Temperaturgefälle sein, das sich ausbildet, wenn man zu rühren aufhört. (Eine Prüfung ergab in 2 Min. nur  $0,2^{\circ}$  auf 15 cm.) Beim Weiterführen sinkt die Temperatur über der Lösung etwas, und es kondensiert sich eine Spur  $\text{NH}_3$ , die aber unmöglich ausreichen kann, den starken Wandbelag wegzuwaschen. Man muß vielmehr annehmen, daß sich die Oberflächenspannung der konzentrierten Lösungen durch eine sehr dünne, verdünnte Oberflächenschicht stark vergrößert.

Volumen und Halsquerschnitt des Pyknometer wurde durch Auswägen mit Hg, Masse und Konzentration ebenso wie nach den magnetischen Messungen durch Analyse bestimmt.

## 9. Analyse der Lösungen

Anfangs wurde versucht, die Konzentration der Lösungen unter Benutzung der Messungen von Kraus aus der elektrischen Leitfähigkeit zu bestimmen, die mittels einer Tauchelektrode im Her-



Abb. 6.  
Pyknometer

stellungsgefäß gemessen wurde. Da aber die abgefüllte Konzentration niemals die gleiche wie im Herstellungsgefäß war, wurde schließlich chemisch analysiert, und zwar wurde das  $\text{NH}_3$  nach Absorption in Schwefelsäure gravimetrisch, das Na durch Titrieren bestimmt.

Nach Öffnung des Gefäßes in der Kühlung entfernt man das Fett mit benzolbefeuchteten Wattebäuschchen aus dem Schliff, um Reaktionen mit der

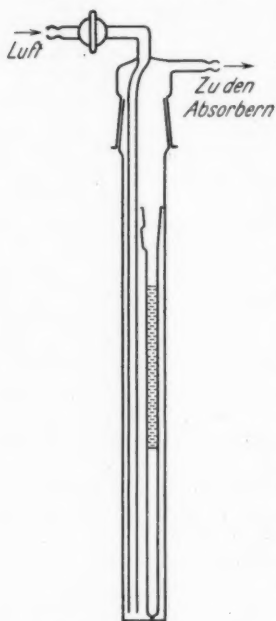


Abb. 7. Wägeröhrchen  
im Verdampfer

später entstehenden Natronlauge zu verhüten, und bringt das rasch abgetrocknete Gefäß in den Verdampfer (Abb. 7). Das aus diesem austretende  $\text{NH}_3$ -Luft-Gemisch passiert zwei Absorber, von denen bereits der erste eine zur Neutralisation des  $\text{NH}_3$  genügende Menge mäßig konzentrierter Schwefelsäure enthält; der zweite ist aus Sicherheitsgründen vorgeschaltet. Dann folgt ein Rohr mit festem Ätzkali zur Absorption des aus der Säure verdunstenden Wassers. — Durch das bis auf den Boden des Verdampfers reichende Rohr wird von Zeit zu Zeit trockene  $\text{CO}_2$ -freie Luft eingeleitet, die zum Schluß auch die letzten  $\text{NH}_3$ -Reste zur Absorption bringt. — Vor und nach der Absorption werden die drei Vorlagen gemeinsam gewogen.

Das Na wird bei kleineren Mengen in Wasser, bei größeren in Alkohol gelöst und mit Wasser aufgenommen. Bei geringeren Na-Mengen erschwerte das Kohlendioxyd der Luft die genaue Bestimmung, bei größeren beeinträchtigte der Alkohol die Schärfe des Umschlages. Daher wurde stets in folgender Weise verfahren:

Der Becher mit der Lauge wird mit einem zweifach durchlochten Gummitchub gespannt, das zuvor mit Salzsäure bis zur neutralen Reaktion gekocht war (Talkum!). Zur Entfernung des Alkohols und etwa noch

vorhandener Spuren von  $\text{NH}_3$  und zur Zersetzung vielleicht während der Analyse gebildeter Amidspuren wird die Lauge 30 Min. gekocht. Dann wird angesäuert und wieder 10 Min. gekocht zur Austreibung des  $\text{CO}_2$ , auf Zimmertemperatur gekühlt und autitriert. Als Indikator diente Bromthymolblau.

Vom Beginn des Siedens bis zur Beendigung der Titration wird kohlendioxydfreie Luft durch die Lösung geleitet.

Bei den verdünntesten Lösungen dienten zum Titrieren  $1/100$ -normale Salzsäure und Barytwasser in Mikrobüretten auf Standflaschen, durch Natronkalkröhren gegen Kohlendioxyd geschützt.

Alle Stoffe, die in Spuren in die Analyse gelangen konnten, wie Spiritus, Benzol usw., waren auf ihre Neutralität geprüft.

#### 10. Analysenfehler

Die gefundene  $\text{NH}_3$ -Menge ist vermehrt durch Benzol, das sich beim Säubern des Schliffes im Röhrchen kondensiert, und durch dem Röhrchen außen anhaftende Feuchtigkeitsreste. Beides gelangt in die Absorber. — Sie ist vermindert um das während der Schliffreinigung verdampfte  $\text{NH}_3$  (Dampfdruck nur rund 50 mm Hg), und das vom Na okkludierte oder als Amid zurückgehaltene  $\text{NH}_3$ . Dies ist sicher verschwindend wenig, da sonst beim Kochen der Lauge der Ammoniakgeruch hätte merklich sein müssen.

Alle 4 Fehler betragen einzeln wohl nur 1–3 mg. Zudem kompensieren sie sich zum Teil. Der verbleibende Fehler beträgt bei einer Gesamtmenge von 1200–2000 mg  $\text{NH}_3$  im Wägeröhrchen kaum mehr als 2‰ (geschätzt).

Das absorbierte  $\text{NH}_3$  erhöht das Volumen der Absorberflüssigkeit und damit den Auftrieb der Absorber in Luft. Die Wägung wurde entsprechend korrigiert.

Die Na-Analyse ist meist wesentlich ungenauer als die  $\text{NH}_3$ -Bestimmung. Mehr als 100 mg Na sind zwar mühelos auf einige Promille genau zu bestimmen, und auch bei 0,5–1 mg Na dürfte der Fehler unter 2‰ liegen, doch steigt er dann sehr rasch an. Bei den verdünntesten Lösungen mit nur 0,05 mg Na erreicht er  $\pm 15\%$ .

Die Konzentration,  $\text{Na}/\text{NH}_3$ , ist praktisch mit dem gleichen Fehler behaftet wie die Na-Analyse, gegen den man außer bei hohen Konzentrationen den Fehler in der  $\text{NH}_3$ -Bestimmung meist vernachlässigen kann.

Die Dichte ergibt sich wesentlich genauer als die Konzentration. In den Pyknometern befand sich 3,5–4 g Lösung. Das darin enthaltene  $\text{NH}_3$  ist auf 3–4 mg genau bestimmbar, der Fehler in der Na-Bestimmung lag bei allen, vielleicht außer den höchsten, Konzentrationen sicher unter 2 mg. Durch Analysenfehler wird also die Bestimmung der Dichte auf rund  $\pm 1,5\%$  ungenau.

Bei einer Darstellung der Dichte als Funktion der Konzentration sind die Konzentrationsfehler nur von geringem Einfluß, da die Dichte sich nur langsam mit der Konzentration ändert. Bei der Bestimmung der Atomsuszeptibilität des gelösten Na aber wirken sie sich in vollem Umfange aus da hier die Konzentration als Faktor eingeht.

#### IV. Meßergebnisse

##### 1. Ergebnisse der Dichtebestimmungen

Bei allen Konzentrationen änderte sich die Dichte innerhalb der Fehlergrenzen linear mit der Temperatur. Nur selten wich eine Einzelablesung von der ausgleichenden Geraden um mehr als  $\frac{3}{4}\%$  ab. Daher wurde, falls erforderlich, über den Meßbereich hinaus um einige Grad geradlinig extrapoliert, und zwar einerseits bis  $-75^\circ\text{C}$  (bzw. bis zur Entmischungstemperatur), andererseits bis  $-33,8^\circ\text{C}$  zum Vergleich mit hier vorliegenden Messungen<sup>1)</sup>.

Diesen Vergleich zeigt Abb. 8. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen befriedigend. Eine größere Abweichung (5‰) besteht nur bei der Dichte des reinen  $\text{NH}_3$ , die Kraus usw.<sup>1)</sup> von Cragoe und Harper<sup>2)</sup> übernahmen.

1) Vgl. S. 488, Anm. 1) u. 2).

2) C. S. Cragoe u. D. R. Harper, Bur. Stand. Sc. Pp. 420. S. 313. 1921.

Der von C. und H. gefundene Wert ist wohl sicher besser als der meine, da ihre Methode sehr genaue Messungen ermöglichte. Ersichtlich sind aber die Dichten der Lösungen nicht zwanglos gegen die von C. und H. gefundene  $\text{NH}_3$ -Dichte zu extrapolieren, und zwar die von Kraus usw. bestimmten noch weniger als die von mir gefundenen. — Die von Johnson und Meyer (a. a. O.) gemessenen Dichten der K-Lösungen in  $\text{NH}_3$  steigen mit abnehmender Konzentration viel weniger steil an als die der Na-Lösungen. Die Extrapolation

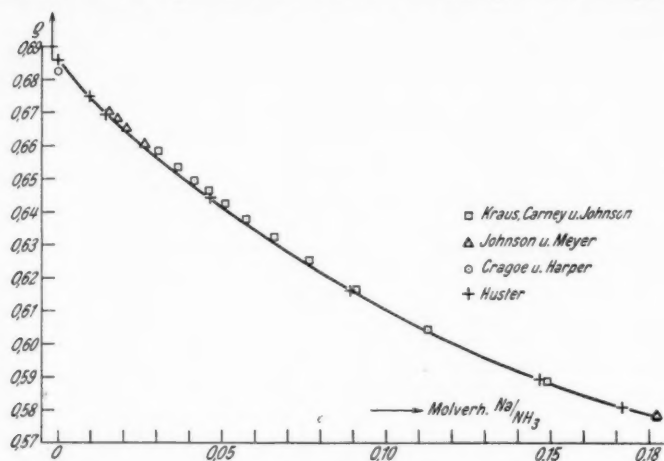


Abb. 8. Dichte der Lösungen bei  $-33,8^\circ \text{C}$

auf die Dichte des reinen  $\text{NH}_3$  ist daher wesentlich sicherer und ergibt nach J. und M. mindestens  $0,6844$  bei  $-33,2^\circ \text{C}$ , während C. und H.  $0,6816$  angeben. Aus meiner Messung ergibt sich, lineare Ausdehnung vorausgesetzt, für die gleiche Temperatur der Wert  $0,6852$ , der mit den Messungen von J. und M. ohne weiteres vereinbar ist.

Es ist anzunehmen, daß trotz der verschiedenen Arbeitsweisen — Kraus usw. benutzten eine Auftriebsmethode — irgendwelche Fehler bei mir und Kraus usw. zufällig fast gleich waren. (Amidbildung, die J. und M. für die Ursache der Abweichung halten, lag bei meinen Messungen sicher nicht vor.) Da bei mir wahrscheinlich bei Lösungen und  $\text{NH}_3$  der gleiche Fehler einging, und zudem die Bestimmung der  $\text{NH}_3$ -Dichte aus äußeren Gründen nicht wiederholt werden konnte, wurde für die Suszeptibilitätsberechnung der von mir gefundene Wert gewählt.

Die Änderung der  $\text{NH}_3$ -Dichte mit der Temperatur wurde in guter Übereinstimmung mit C. und H. gefunden (Abb. 9), wobei deren Werte aus der Interpolationstabelle ihrer Arbeit entnommen sind.

Die Ergebnisse der Dichtebestimmung zeigt Tab. 1. Für jede Konzentration sind zwei Werte angegeben, die aus 20—45 Einzelablesungen (je nach Größe des angegebenen Temperaturintervalles) durch geradlinigen Ausgleich gewonnen sind. Von je einer solchen

Tabelle 1  
Dichte der Na-NH<sub>3</sub>-Lösungen

Na/NH <sub>3</sub>	Temp. in °C	Dichte	Na/NH <sub>3</sub>	Temp. in °C	Dichte
0	-34	0,6861	0,0891 <sub>4</sub>	-33	0,6154
	-75	0,7351		-61	0,6374
0,0097 <sub>6</sub>	-34	0,6752	0,1466	-34	0,5895
	-67	0,7137		-70	0,6093
0,0144 <sub>8</sub>	-34	0,6697	0,1718 <sup>b)</sup>	-33	0,5806
	-54	0,6913		-75	0,6004
0,0465 <sub>3</sub>	-33	0,6437	0,1824	-33,8	0,5782 <sup>b)</sup>
	-43	0,6528		-75	0,5967 <sup>b)</sup>

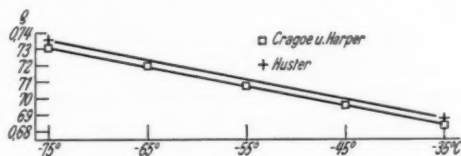
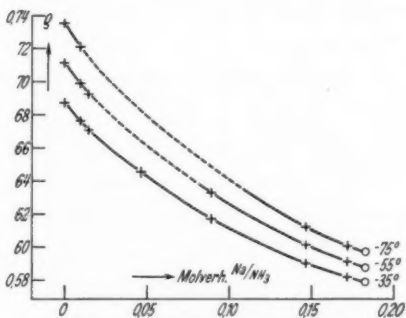
Abb. 9. Dichte des flüssigen NH<sub>3</sub>.

Abb. 10. Dichte der Lösungen.

(Die Punkte für 0,1824 Na/NH<sub>3</sub> sind berechnet; vgl. Text)

1) Bei dieser Lösung fiel beim Öffnen des Pyknometers ein Na-Kristall von 10–15 mg (Volumenschätzung) zu Boden, der sich nach der Messung am Verschuß ausgeschieden hatte. Zählt man zu den analytisch gefundenen 623 mg Na 14 mg hinzu, so liegt die Messung gut auf der Kurve. Die Messung wurde verworfen, weil ein Schätzungsfehler von einigen Milligramm bei der großen Na-Menge nur wenig über die üblichen Analysenfehler hinausgeht.

2) Gemessen von Kraus, Carney u. Johnson und von Johnson u. Meyer.

3) Berechnet (vgl. Text).

Geraden sind auch die in Abb. 10 übereinander gezeichneten Werte für  $-75^\circ$ ,  $-55^\circ$  und  $-35^\circ$  abgelesen. — Für die gesättigte Lösung,  $0,1824 \text{ Na/NH}_3$ , wurde die von K., C. und J. und von J. und M.

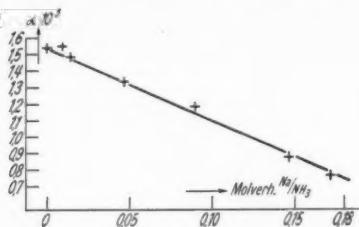


Abb. 11. Ausdehnungskoeffizient der Lösungen, bezogen auf  $0^\circ \text{ C}$

übereinstimmend gefundene Dichte bei  $-33,8^\circ$ ,  $\rho = 0,5782$ , übernommen, und mittels des aus Abb. 11 (gez. nach Tab. 2) extrapolierten Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = 0,00073$  (bezogen auf  $0^\circ \text{ C}$ ) auf die angegebenen Temperaturen umgerechnet.

Tabelle 2

Ausdehnungskoeffizienten der  $\text{Na-NH}_3$ -Lösungen, bezogen auf  $0^\circ \text{ C}$

$\text{Na/NH}_3$	$\alpha$	$\text{Na/NH}_3$	$\alpha$
0	0,00154	0,0891 <sub>4</sub>	0,00118
0,0097 <sub>6</sub>	0,00155	0,1466	0,00088
0,0144 <sub>8</sub>	0,00148	0,1718	0,00077
0,0465 <sub>3</sub>	0,00133	0,1824	0,00073 <sup>*)</sup>

<sup>\*)</sup> Extrapoliert.

## 2. Ergebnisse der magnetischen Messungen

### a) Die Suszeptibilität des flüssigen $\text{NH}_3$ und der Lösungen

Tab. 3 zeigt die mit der magnetischen Meßanordnung schließlich erreichte Reproduzierbarkeit. Sie gibt für  $-75^\circ \text{ C}$  und  $-35^\circ \text{ C}$  die in vier verschiedenen Wägeröhrchen und an sieben verschiedenen Füllungen erhaltenen Werte der Suszeptibilität des reinen  $\text{NH}_3$ .

Natürlich ist die absolute Genauigkeit wegen der konstant eingehenden Fehler aus der Bestimmung der Dichte, der Temperatur usw. wesentlich geringer als die Reproduzierbarkeit, doch ist das für das Ziel der Untersuchung unwesentlich, da sich die Suszeptibilität des gelösten Na im wesentlichen aus der Differenz der Suszeptibilitäten von  $\text{NH}_3$  und Lösung berechnet. Immerhin dürfte der Mittelwert auf  $1-2\%$  genau sein.

Wie Tab. 3 zeigt, wird der Diamagnetismus des  $\text{NH}_3$  mit steigender Temperatur größer.



Dieser Anstieg folgt außer aus den 7 mitgeteilten Werten in gleicher Höhe aus 8 früheren, dem Absolutwert nach falschen, relativ aber richtigen Messungen, ist also durch insgesamt 15 unabhängige Messungen gesichert. Auch bei Annahme der von C. und H. gefundenen  $\text{NH}_3$ -Dichten bleibt er bestehen.

Tabelle 3

Massenssuszeptibilität des flüssigen  $\text{NH}_3$ 

$\chi \cdot 10^6$	
bei $-35^\circ$	bei $-75^\circ$
-0,9672	-0,9592
-0,9665	-0,9605
-0,9672	-0,9595
-0,9667	-0,9600
-0,9667	-0,9613
-0,9658	-0,9599
-0,9667	-0,9596
$-0,9667 \pm 0,2 \text{ } ^\circ/\text{oo}$	$-0,9600 \pm 0,3 \text{ } ^\circ/\text{oo}$
Größe Abweichung vom Mittelwert:	
$0,9 \text{ } ^\circ/\text{oo}$	$1,3 \text{ } ^\circ/\text{oo}$
Molsuszeptibilität des flüssigen $\text{NH}_3$	
bei $-35^\circ$ :	bei $-75^\circ$ :
$16,46 \cdot 10^{-6}$	$16,35 \cdot 10^{-6}$

Mit den angegebenen Werten wurde gerechnet. Die absolute Genauigkeit dürfte nur  $1-2\%$  betragen.

Die Zunahme des Diamagnetismus des  $\text{NH}_3$  mit steigender Temperatur beruht vielleicht darauf, daß infolge der wachsenden Amplitude der Molekülschwingungen das Volumen der Molekeln im zeitlichen Mittel zunimmt und damit die Elektronenbahnen im Molekül größer werden.

Die Suszeptibilität der Lösungen bei  $-75^\circ \text{C}$  und  $-35^\circ \text{C}$  als Funktion des Molverhältnisses  $\text{Na}/\text{NH}_3$  ist nach Tab. 4 in Abb. 12 dargestellt. Den Gesamtverlauf zeigt „A“. Hier ist ein Teil der Kurven gestrichelt, weil in diesem für das Ziel der Untersuchung weniger wichtigen Konzentrationsgebiet keine Messungen gemacht sind; bei  $-75^\circ \text{C}$  ist die breite Mischungslücke ausgespart. — Am wichtigsten sind die Messungen bei großen Verdünnungen, die in diesem Maßstabe nicht zu sehen sind, zumal sich die Kurven bei kleinen Konzentrationen überschneiden. Darstellung „B“ zeigt darum das erste Siebentel des ersten ausgezogenen Kurventeiles von „A“ noch einmal mit 5facher Ordinate und 100facher Abszisse. „C“ gibt den ersten Teil von „B“ in nochmals 3facher Vergrößerung und zeigt die volle Zahl der Messungen und ihre Reproduzierbarkeit.

Tabelle 4

Massenssuszeptibilität der Na-NH<sub>3</sub>-Lösungen

(Na/NH <sub>3</sub> ) · 10 <sup>3</sup>	-χ · 10 <sup>6</sup>		(Na/NH <sub>3</sub> ) · 10 <sup>3</sup>	-χ · 10 <sup>6</sup>	
	bei -35° C	bei -75° C		bei -35° C	bei -75° C
0	0,9667	0,9600			
0,016 <sub>8</sub>	0,9646	0,9586	0,169 <sub>3</sub>	0,9590	0,9580
0,019 <sub>2</sub>	0,9654	0,9591	0,177 <sub>2</sub>	0,9596	0,9577
0,024 <sub>3</sub>	0,9641	0,9584	0,689 <sub>0</sub>	0,9519	0,9589
0,024 <sub>3</sub>	0,9647	0,9589	1,08 <sub>3</sub>	0,9502	0,9577
0,063 <sub>0</sub>	0,9626	0,9572	1,60 <sub>7</sub>	0,9486	0,9595
0,100 <sub>7</sub>	0,9572	0,9553	2,44 <sub>2</sub>	0,9451	0,9596
0,105 <sub>2</sub>	0,9586	0,9578	10,53 <sub>1</sub>	0,9370	0,9660
0,110 <sub>7</sub>	0,9602	0,9585	11,20 <sub>0</sub>	0,9348	0,9662
0,111 <sub>0</sub>	0,9602	0,9568	144,1 <sub>5</sub>	0,2829	0,3177
0,162 <sub>2</sub>	0,9580	0,9554	151,0 <sub>0</sub>	0,2604	0,2865

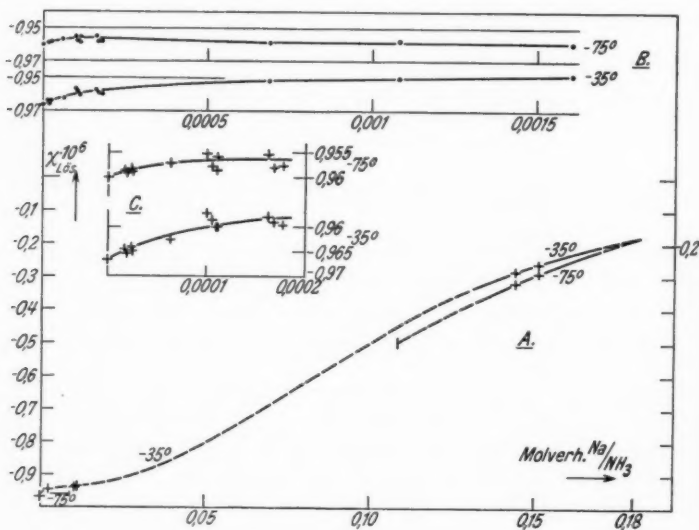
\*) Bei -60° C ist χ(NH<sub>3</sub>) = -0,9624 · 10<sup>-6</sup>.

Abb. 12. Suszeptibilität der Lösungen

Betrachten wir die Kurven im einzelnen:

Bei -35° C tritt beim ersten ganz geringen Na-Zusatz zum NH<sub>3</sub> ein steiler Anstieg der Suszeptibilität ein, ein Zeichen, daß das erste zugesetzte Na stark paramagnetisch in die Lösung eintritt. Doch schon bei rund 1 Na/5000 NH<sub>3</sub> ist der Anstieg im wesentlichen

beendet; nach kurzer Abflachung folgt der Anstieg zu dem geringen Diamagnetismus der konzentrierten Lösungen.

Bei  $-75^{\circ}\text{C}$  ist der Verlauf ähnlich, doch ist der erste Anstieg geringer, ja die Suszeptibilität erreicht, wie „B“ deutlich zeigt, nach einem flachen Maximum bald wieder den für das reine  $\text{NH}_3$  erhaltenen Wert.

Bei beiden Temperaturen fällt auf, daß die Suszeptibilität nach dem ersten Anstieg nicht einfach proportional der Na-Konzentration weiter ansteigt, sondern zwei Wendepunkte durchläuft.

Die 5 verdünntesten Lösungen sind nach der Messung durch Luft einlaß entfärbt und nochmals gemessen worden (vgl. S. 488); aus der erhaltenen Differenz wurde die Suszeptibilität berechnet. Die Art der Berechnung sei an einem Beispiel gezeigt:

Aus dem Mittelwert der Suszeptibilität des  $\text{NH}_3$  und aus der Wassermessung ergibt sich der Effekt, den reines  $\text{NH}_3$  in einem bestimmten Röhrchen geben sollte,

zu . . . . .	16,563 mg
Der Effekt der blauen Lösung war . . . . .	16,519 mg
Daraus ergäbe sich eine Differenz von . . . . .	0,044 mg

Gemessen aber war:

Effekt der Lösung nach Entfärbung . . . . .	16,553 mg
Effekt der Lösung vor Entfärbung . . . . .	16,519 mg
Differenz nur . . . . .	0,034 mg

Da die Suszeptibilität des gelösten Na in erster Näherung proportional der Differenz der Suszeptibilitäten und damit der Effekte von  $\text{NH}_3$  und Lösung ist, sollte nur diese Differenz von 0,034 mg statt 0,044 mg für die Berechnung benutzt werden. Nun entspricht aber die Suszeptibilität des reinen  $\text{NH}_3$  dem Effekt von 16,563 mg. Darum wurde der Effekt der Lösung auf 16,529 mg korrigiert, um die richtige Differenz zu erhalten, und daraus die in Tab. 4 und Abb. 12 angegebenen Werte errechnet. — Durch die Korrektur erhöht sich die Suszeptibilität der betreffenden Lösung um nur  $0,6\text{‰}$ , die des gelösten Na aber erniedrigt sich um  $23\text{‰}$ ! Ebenso kamen natürlich Korrekturen im entgegengesetzten Sinne vor. — Die deutlich herabgesetzte Streuung spricht für die Richtigkeit des Verfahrens, dessen Berechtigung schon begründet wurde (S. 488). Leider wurde es nur bei den verdünntesten Lösungen benutzt, deren Effekt sich von dem des  $\text{NH}_3$  nur so wenig unterschied, daß die Differenzen trotzdem nur auf 20–30% genau bestimmbar waren. Sicher hätte man damit auch bei den Lösungen etwas höherer Konzentration die Fehlergrenzen herabsetzen können.

#### b) Die Atomsuszeptibilität des gelösten Na

Die Atomsuszeptibilität des gelösten Na wurde aus der Suszeptibilität der Lösungen berechnet nach der Wiedemannschen Mischungsregel, d. h. unter Voraussetzung der Additivität der Suszeptibilitäten von Lösungsmittel und Gelöstem.

Für den vorliegenden Fall bringt man die Mischungsregel zweckmäßig auf die Form:

$$(2) \quad \chi_A(\text{Na}) = \frac{\text{NH}_3}{\text{Na}} \left[ \chi_{\text{Lös.}} \left( 17,031 + 23,00 \frac{\text{Na}}{\text{NH}_3} \right) - \chi_{\text{NH}_3} \cdot 17,031 \right],$$

wobei 17,031 das Molekulargewicht des  $\text{NH}_3$ , 23,00 das des Na ist.

Um zu sehen, inwieweit die Erwartung für die verdünnten Lösungen — normaler Paramagnetismus gemäß dem Curie-Weisschen Gesetz  $\chi(T - \Theta) = C$  — erfüllt ist, wurde für beide Meßtemperaturen das Produkt  $\chi_A \cdot T$  gegen den Logarithmus des Molverhältnisses  $\text{NH}_3/\text{Na}$  aufgetragen (Abb. 13). Die nach (2) berechneten  $\chi_A$  des gelösten Na sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Atomsuszeptibilität des gelösten Na

$(\text{Na}/\text{NH}_3) \cdot 10^3$	$\chi_A(\text{Na}) \cdot 10^6$		$(\text{Na}/\text{NH}_3) \cdot 10^3$	$\chi_A(\text{Na}) \cdot 10^6$	
	bei $-35^\circ \text{C}$	bei $-75^\circ \text{C}$		bei $-35^\circ \text{C}$	bei $-75^\circ \text{C}$
0,016 <sub>8</sub>	+2077	+1387	0,169 <sub>3</sub>	748	175
0,019 <sub>4</sub>	1104	797	0,177 <sub>2</sub>	656	202
0,024 <sub>3</sub>	1771	1106	0,689 <sub>0</sub>	345	+ 5,1
0,024 <sub>3</sub>	1331	726	1,08 <sub>1</sub>	237	+ 14,3
0,063 <sub>8</sub>	1060	736	1,60 <sub>7</sub>	+170	- 17,0
0,100 <sub>7</sub>	1580	773	2,44 <sub>5</sub>	+128	- 19,0
0,105 <sub>5</sub>	1274	332	10,53 <sub>1</sub>	+ 26,4	- 28,0] bei
0,110 <sub>7</sub>	970	209	11,20 <sub>0</sub>	+ 27,0	- 28,0] $-60^\circ$
0,111 <sub>0</sub>	970	625	144,1 <sub>5</sub>	+ 74,3	+ 68,6
0,162 <sub>3</sub>	889	463	151,0 <sub>0</sub>	+ 73,7	+ 69,4

Man sieht sofort, daß sich normaler Paramagnetismus erst bei sehr großer Verdünnung ausbildet, und daß bei allen, auch den größten der Messung noch zugänglichen Verdünnungen der Paramagnetismus des Na mit steigender Temperatur *steigt*. (Der gefundene Paramagnetismus ist also nur dem Betrage nach „normal“.)

Der größtenteils unerwartete Befund sei im einzelnen besprochen: Bei  $-35^\circ \text{C}$  beginnt  $\chi_A(\text{Na})$  von etwa  $100 \text{ NH}_3/\text{Na}$  an beschleunigt zu steigen, erreicht jedoch erst bei 3 bis  $6 \cdot 10^4 \text{ NH}_3/\text{Na}$  den einem Bohrschen Magneton pro Atom entsprechenden Wert, allerdings innerhalb beträchtlicher Fehlergrenzen von etwa  $\pm 30\%$ . — Bei  $-75^\circ \text{C}$  ist der Anstieg nach größeren Verdünnungen verschoben. Bei  $5,5 \cdot 10^4 \text{ NH}_3/\text{Na}$  ist der einem Bohrschen Magneton entsprechende Wert erst zu rund  $60\%$  angenommen.

Bei sehr großen Na-Konzentrationen findet sich angenähert der erwartete temperaturunabhängige Paramagnetismus der Elektronen. Eine Darstellung in einem  $\chi \cdot T$ -Diagramm ist für diese Konzentrationen eigentlich nicht geeignet. Die beiden letzten Zeilen der Tab. 5 zeigen besser, daß auch bei diesen Konzentrationen  $\chi_A(\text{Na})$  mit

steigender Temperatur steigt; der Anstieg ist jedoch nur gering — für die beiden konzentriertesten Lösungen 8,2% bzw. 6,2% bei 40° Temperaturerhöhung — und nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Für die gesättigte Lösung ist also wohl annähernde Temperaturunabhängigkeit zu erwarten. —  $\chi_A(\text{Na})$  ist in den beiden konzentrierten Lösungen rund 6mal so groß wie beim kompakten Na bei Zimmertemperatur.

Ist schon das Vorzeichen der Temperaturabhängigkeit von  $\chi_A(\text{Na})$  nur schwer verständlich, noch mehr überrascht es, daß  $\chi_A(\text{Na})$  *nicht*

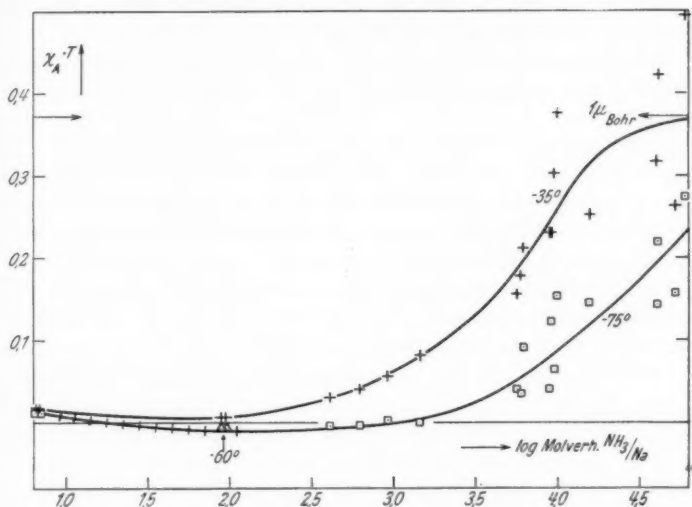


Abb. 13. Magnetismus des gelösten Na

monoton mit zunehmender Verdünnung steigt, sondern bei beiden Temperaturen ein deutliches Minimum durchläuft. Ja, bei  $-75^\circ \text{C}$  wird das Na von etwa 1000  $\text{NH}_3/\text{Na}$  an nach höheren Konzentrationen hin sogar *diamagnetisch*. Die beiden Messungen bei etwa 100  $\text{NH}_3/\text{Na}$  fallen bei  $-75^\circ \text{C}$  in die in Abb. 13 kenntlich gemachte Mischungslücke. Bereits bei  $-60^\circ \text{C}$  — bis zu dieser Temperatur konnte gemessen werden — zeigt das Na eine beträchtliche diamagnetische Suszeptibilität von  $-28 \cdot 10^{-6}$ , bezogen auf 1 Grammatom. — Das ist ein Ergebnis, das wohl am wenigsten erwartet werden konnte.

##### 5. Deutung der Ergebnisse

Im wichtigsten Punkt bestätigt der experimentelle Befund die Erwartung: es findet sich in der Tat ein Übergang von entartetem

zu normalem Paramagnetismus. Im einzelnen jedoch verläuft der Übergang in nicht vorhergesehener Weise, und es ist zu untersuchen, ob und inwieweit eine Deutung auf Grund einer der beiden eingangs dargelegten Auffassungen von den Lösungen möglich ist.

A. Mit den Krausschen Vorstellungen ist der Befund nicht vereinbar. Gerade in dem Gebiet, in dem sich infolge hoher Atomkonzentration normaler Paramagnetismus finden sollte, dessen Zunahme mit sinkender Temperatur infolge der dabei abnehmenden Dissoziation noch über das Normale hinaus verstärkt sein sollte, ist die Suszeptibilität besonders gering und sinkt bei tieferen Temperaturen auf diamagnetische Werte ab.

*Der magnetische Befund zeigt, daß bei hohen und mittleren Konzentrationen sicher keine neutralen Na-Atome in den Lösungen vorhanden sind.*

Aber auch der starke Anstieg des Paramagnetismus bei den größten Verdünnungen kann nicht durch Atome bewirkt sein, da hier vollständige Dissoziation durch Kraus nachgewiesen wurde: a) Aus seinen Messungen von Konzentrationsspannungen folgt das Verhältnis der Beweglichkeiten von negativem und positivem Träger zu 7:1 (II, III). b) Extrapoliert man die  $\bar{\Lambda}L$  der Lösungen auf unendliche Verdünnung und zieht den von Salzlösungen in flüssigem  $NH_3$  bekannten entsprechenden Wert für  $Na^+$ -Ionen ab, so ergibt sich ebenfalls für die Elektronen eine 7mal größere Leitfähigkeit als für die  $Na^+$ -Ionen (IV). — Diese Übereinstimmung zeigt, daß die sehr verdünnten Lösungen vollständig oder nahezu vollständig dissoziiert sein müssen, wenn man nicht die unbegründete Annahme machen will, daß auch die Lösungen der Na-Salze in  $NH_3$ , die starke Elektrolyte sind, nur wenig dissoziiert sind.

Man muß demnach wohl schließen, daß *die Lösungen bei keiner Konzentration und Temperatur einen merklichen Bruchteil neutraler Atome enthalten*. Zwar können bei allen Konzentrationen Atome vorhanden sein, doch in so geringer Menge, daß die Eigenschaften der Lösungen von ihnen nicht wesentlich bestimmt sind.

B. Wie steht es nun aber mit der Auffassung der Lösungen als verdünnter Metalle, die bei allen Konzentrationen „freie“ Leitungselektronen enthalten?

Setzt man in den Ausdruck für die Entartungstemperatur

$$T_e = 4,18 \cdot 10^{-11} N^{2/3}$$

für  $T_e$  die beiden Meßtemperaturen  $T_1 = 238^\circ K$  und  $T_2 = 198^\circ K$  ein, so errechnen sich die Konzentrationen, bei denen merkliche Aufhebung der Entartung und damit Anstieg des Paramagnetismus zu

normalen Werten beginnen sollte. Es folgt eine Elektronenkonzentration von

$$N_1 = 1,35 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3, \text{ d. h. } 1,8 \cdot 10^3 \text{ NH}_3/\text{Na} \text{ für } -35^\circ \text{ C},$$

$$N_2 = 1,03 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3, \text{ d. h. } 2,5 \cdot 10^3 \text{ NH}_3/\text{Na} \text{ für } -75^\circ \text{ C}.$$

Das aber sind gerade die Verdünnungsgebiete, bei denen auch experimentell der Beginn des Suszeptibilitätsanstieges sich findet.

Berechnet man weiter für die größten, einwandfreier Messung noch zugänglichen Verdünnungen, z. B.  $5,5 \cdot 10^4 \text{ NH}_3/\text{Na}$ , den Wert von  $A$  (vgl. S. 481), so erhält man für  $-35^\circ \text{ C}$   $A = 0,025$ , für  $-75^\circ \text{ C}$   $A = 0,035$ .  $A$  ist bei beiden Temperaturen klein genug gegen eins, daß man normalen Paramagnetismus der Elektronen erwarten sollte, entsprechend  $\frac{2}{3} - 1$  Bohrschem Magneton pro Elektron. Bei  $-35^\circ \text{ C}$  ist das auch gefunden. Daraus, und aus der Tatsache, daß der starke Suszeptibilitätsanstieg gerade in dem von der Theorie geforderten Gebiet erfolgt, muß man wohl schließen:

*Bis hinab zu den größten Verdünnungen verhalten sich die Valenzelektronen des gelösten Na einem Magnetfeld gegenüber wie freie Elektronen.* Durch bloße Verdünnung in homogener Phase ist der Übergang von entartetem zu normalem Paramagnetismus der Elektronen der Messung zugänglich geworden, und damit der für kleines  $N/T^{3/2}$  folgende Übergang der Fermistatistik in die Maxwell-Boltzmann-Statistik experimentell nachgewiesen.

Wie aber erklärt es sich, daß der Anstieg von  $\chi_A(\text{Na})$  bei  $-75^\circ \text{ C}$  bei so viel größerer Verdünnung erfolgt als bei  $-35^\circ \text{ C}$ ? — Das Entartungskriterium sagt aus, daß mit sinkender Temperatur das Übergangsgebiet von entartetem zu normalem Paramagnetismus sich zu kleinerer Teilchenzahl, d. h. größerer Verdünnung verschiebt, wobei  $n/T^{3/2}$  konstant bleibt. Für den Übergang von  $-35^\circ \text{ C}$  zu  $-75^\circ \text{ C}$  würde daraus eine Verschiebung zur 1,4fachen Verdünnung folgen. Experimentell wurde jedoch eine Verschiebung gefunden bis zur 6fachen Verdünnung! Diese Tatsache weist deutlich darauf hin, daß das magnetische Verhalten noch durch andere Vorgänge mit bestimmt sein muß, als bisher in Betracht gezogen wurden.

Das gleiche zeigt das Minimum der Suszeptibilität bei mittleren Konzentrationen und der hier auftretende Diamagnetismus des Na bei tieferer Temperatur. Dieser besonders unerwartete und zunächst schwer verständliche Befund kann auf zwei Weisen verstanden werden.

Erscheint zunächst nicht ausgeschlossen, daß der Diamagnetismus der Elektronen in diesem Gebiet mit sinkender Temperatur stärker zunimmt als ihr Paramagnetismus, da ihre Eigenfunktionen,



von denen der Diamagnetismus empfindlich abhängt, bei tiefer Temperatur durch die Felder assoziierter Molekeln in nicht übersehbarer Weise verändert sein könnten.

Doch erscheint für alle von der Erwartung abweichenden Ergebnisse auch folgende einfachere Deutung möglich:

Bei tieferen Temperaturen besteht *das gelöste Na zu beträchtlichen Teilen aus Na<sub>2</sub>-Molekeln*, in denen die Valenzelektronen der beiden Atome ihre Spins gegenseitig abgesättigt haben, die also diamagnetisch sein müssen. — Da auch im Na-Dampf bei 350—500° C durch eine magnetische Untersuchung nach der Atomstrahlmethode einige Prozent Molekeln festgestellt wurden<sup>1)</sup>, ist die Molekelbildung in der Lösung wohl keineswegs unwahrscheinlich.

#### Die Suszeptibilität der Na<sub>2</sub>-Molekel

Reicht der Diamagnetismus der Na<sub>2</sub>-Molekel aus, den experimentellen Befund qualitativ verständlich zu machen? — Die beiden Messungen bei -60° C und etwa 100 NH<sub>3</sub>/Na ergeben einen recht beträchtlichen Diamagnetismus des gelösten Na: Bezogen auf ein Grammatom ergibt sich  $\chi_A(\text{Na}) = -28 \cdot 10^{-6}$ , entsprechend einer Molsuszeptibilität  $\chi_M(\text{Na}_2) = -56 \cdot 10^{-6}$  (gegenüber  $\chi_M(\text{NH}_3) = -16,4 \cdot 10^{-6}$  bei der gleichen Temperatur). Da nur ein Teil des Na in Molekelform vorliegen wird, stellt dies einen Mindestwert dar.

Man kann nun den Diamagnetismus der Na<sub>2</sub>-Molekel mit einiger Sicherheit abschätzen. Die Suszeptibilität setzt sich in erster Näherung additiv aus dem Diamagnetismus der beiden Atome, also der beiden Na<sup>+</sup>-Ionen und der beiden Valenzelektronen, zusammen. Die Suszeptibilität des Na<sup>+</sup>-Ions ist aus Messungen an Salzen zu  $-6 \cdot 10^{-6}$ , bezogen auf ein Grammatom, bekannt. Abzuschätzen bleibt der Beitrag des Valenzelektrons.

Für den Diamagnetismus einer Elektronenbahn ist maßgebend  $\bar{r}^2$ , das zeitliche Mittel des Quadrates des Elektronenabstandes vom Kern. Die stark exzentrische Bahn des Na-Valenzelektrons läßt deshalb schon rein anschaulich einen beträchtlichen Diamagnetismus erwarten. Nach Pauling<sup>2)</sup> ergibt sich der Diamagnetismus eines Elektrons der Hauptquantenzahl  $n$  und der Nebenquantenzahl  $l$ , bezogen auf ein Grammatom, zu:

$$\chi_{\text{Dia.}} = -0,402 \cdot 10^{-6} \frac{n^2}{(Z-\sigma)^2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1],$$

worin  $(Z-\sigma)$  die effektive Kernladung ist. Extrapoliert man das Moseleydiagramm für optische Spektren<sup>3)</sup>, das die Bindung des elften Elektrons wiedergibt, für 3<sup>2</sup>S-Terme bis zur Abszisse, so erhält man mit einiger Sicherheit die Abschirmungskonstante für das Valenzelektron des Na-Atoms zu  $\sigma = 9,59$ , also  $(Z-\sigma) = 1,41$ . Daraus ergibt sich für beide Valenzelektronen

1) L. C. Lewis, Ztschr. f. Phys. **69**, S. 786. 1931.

2) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, S. 181. 1927.

3) W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, II. Abb. 130, II.; Text dazu I. S. 166.

zusammen  $\chi_{\text{Dia.}} = -167 \cdot 10^{-6}$ , zusammen mit dem Wert für die beiden Ionen also  $\chi_M(\text{Na}_2) = -179 \cdot 10^{-6}$ .

Erfahrungsgemäß ist jedoch bei nichtpolaren Molekeln das diamagnetische Moment kleiner als die Summe der Atommomente. Anschaulich kann man sich das dadurch deuten, daß die Bahnen der Valenzelektronen unter dem Einfluß beider Kerne kleiner sind als im Atom. Bezüglich des Bruchteils, um den sich hierdurch die Suszeptibilität verringert, ist man auf die Erfahrung angewiesen. Wie Tab. 6<sup>1)</sup> zeigt, wird es genügen, wenn man von dem berechneten Wert 25% abzieht, zumal die Bindung der  $\text{Na}_2$ -Molekel nur schwach ist<sup>2)</sup>. Ohne Anspruch auf größere Genauigkeit wird man die Molsuszeptibilität des  $\text{Na}_2$  auf  $\chi_M(\text{Na}_2) = -100$  bis  $-150 \cdot 10^{-6}$  schätzen können.

Dieser Wert reicht bei weitem aus, um den experimentell gefundenen Mindestwert zu decken, selbst wenn die mit einiger Unsicherheit behaftete Abschätzung einen zu hohen Wert geliefert haben sollte.

Tabelle 6

 $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ 

	Gemessen	Summe der theoret. Werte für d. Atome
$\text{H}_2$ . . . . .	4,0	4,7
$\text{N}_2$ . . . . .	12,0	15,8
$\text{CO}_2$ . . . . .	20,8	22,6

Der von der Erwartung am krassesten abweichende Befund ist also durch die Annahme von  $\text{Na}_2$ -Molekeln in den Lösungen deutbar. Darüber hinaus wird das gesamte Ergebnis voll verständlich, wenn man den Zustand des Na in den Lösungen in Richtung fortschreitender Verdünnung durch folgendes Schema beschreibt:



wobei der Anteil an atomar gelöstem Na bei allen Konzentrationen und Temperaturen gering ist. Temperaturerhöhung drängt aus dieser Reihe auch die  $\text{Na}_2$ -Molekeln stark zurück.

Bei  $-35^\circ\text{C}$ , nahe dem Siedepunkt des  $\text{NH}_3$ , scheint der Bruchteil an  $\text{Na}_2$ -Molekeln nur bei mittleren Konzentrationen merklich zu sein. Sie verursachen dort das Minimum der Suszeptibilität des gelösten Na.

Bei  $-75^\circ\text{C}$  ist der Gehalt der Lösungen an  $\text{Na}_2$ -Molekeln wesentlich höher und auch bei den größten, der Messung zugänglichen Verdünnungen noch merklich. Dadurch wird der Anstieg zu normalem Paramagnetismus zu so viel größerer Verdünnung verschoben, als sich aus dem Entartungskriterium berechnet. — Bei mittleren Konzentrationen ist so viel Na zu  $\text{Na}_2$ -Molekeln assoziiert,

1) W. Klemm, Magnetochemie, S. 153.

2) L. C. Lewis, a. a. O., gibt an 16,8 kcal/Mol.

daß deren Diamagnetismus den Paramagnetismus der verbleibenden Elektronen überwiegt. — Bei weiterer Konzentrationserhöhung werden die  $\text{Na}_2$ -Molekeln durch die sich zunehmend ausbildende metallische Bindung mehr und mehr zurückgedrängt, bis schließlich ein flüssiges Metall mit freien Leitungselektronen entsteht. Doch scheint auch bei den höchsten Konzentrationen noch ein kleiner Bruchteil des Na in Form von Molekeln vorzuliegen, der mit steigender Temperatur abnimmt. Dadurch würde es sich erklären, daß auch hier  $\chi_A(\text{Na})$  von  $-75^\circ\text{C}$  bis zu  $-35^\circ\text{C}$  noch um einige Prozent zunimmt.

Damit ist der magnetische Befund in allen Einzelheiten verständlich geworden.

Es ist nun noch interessant, inwieweit die Suszeptibilität der Lösungen hoher Konzentration der Theorie entspricht, die für das entartete Gas freier Leitungselektronen nach Abzug des Landauschen Diamagnetismus die Suszeptibilität

$$(3) \quad \chi_E = 1,25 \cdot 10^{-6} n^{1/2} \cdot V^{1/2}$$

liefert<sup>1)</sup>, wobei  $n$  die Zahl der pro Atom abgegebenen Elektronen und  $V$  das Atomvolumen ist.

In Tab. 7 sind für die reinen Alkalimetalle die nach (3) berechneten den experimentellen Werten gegenübergestellt<sup>2)</sup>, hinzugefügt sind die entsprechenden Werte von  $\chi_A(\text{Na})$  in der gesättigten Lösung bei  $-35^\circ\text{C}$ , für die der angegebene Wert aus Abb. 13 extrapoliert wurde. Die Übereinstimmung ist für das gelöste Na relativ nicht schlechter als für die kompakten Metalle.

Tabelle 7

Molsuszeptibilität  $\cdot 10^6$  des Elektronengases

	Aus Messungen abgeleitet	Nach (3) berechnet		Aus Messungen abgeleitet	Nach (3) berechnet
Li . . . . .	5	7	Rb . . . . .	28	19
Na . . . . .	18	10	Cs . . . . .	23	22
K . . . . .	31	16	Na in $\text{NH}_3$ (gesättigt)	$\sim 80$	43

Da die Suszeptibilität schwach gebundener Elektronen größer ist als die völlig freier, ihr aber um so näher kommt, je schwächer die Bindung ist<sup>3)</sup>, so darf man aus dem Befund vielleicht schließen, daß die auf die Elektronen ausgeübten Bindungskräfte in den konzentrierten Lösungen sich nicht wesentlich von denen in den kompakten

1) Vgl. E. Vogt, *Ergeb. d. exakten Naturw.* XI. S. 327.

2) Vgl. W. Klemm, *Magnetochemie*, S. 140.

3) F. Bloch, *Ztschr. f. Phys.* 53. S. 216. 1929.

Metallen unterscheiden, obwohl die durch die  $\text{Na}^+$ -Ionen gebildeten Potentialtöpfe wegen des größeren Ionenabstandes ausgeprägter sein sollten. Vielleicht wird das durch die abschirmende Wirkung der an den  $\text{Na}^+$ -Ionen fest haftenden Solvathülle wieder ausgeglichen.

Daß die Bindung des  $\text{NH}_3$  an die  $\text{Na}^+$ -Ionen so viel stärker als an die Elektronen ist, wird vielleicht durch die Pyramidengestalt des  $\text{NH}_3$ -Dipols verständlich, dessen negative Ladung in der durch das N-Atom gebildeten Spitze konzentriert ist, während die positive über die von den drei H-Atomen gebildete Grundfläche verteilt ist.

Auch in verdünnten Lösungen üben vermutlich die  $\text{NH}_3$ -Molekeln nur schwache Kräfte auf die Elektronen aus (die Bildung von  $\text{NH}_3^-$ -Ionen ist wegen der abgeschlossenen Elektronenkonfiguration des  $\text{NH}_3$  äußerst unwahrscheinlich). Die hohe Beweglichkeit der Elektronen ist ein Hinweis darauf. So würde es verständlich, daß auch bei den größten Verdünnungen die Elektronen sich in einem Magnetfeld annähernd frei verhalten. — Für völlig freie nicht entartete Elektronen fordert die Theorie ein Moment von  $\frac{2}{3} \mu_{\text{Bohr}}$ , während die Messungen sich um  $1 \mu_{\text{Bohr}}$  gruppieren. Der Diamagnetismus freier Elektronen konnte also nicht nachgewiesen werden. Doch ist ein Wert von  $\frac{2}{3} \mu_{\text{Bohr}}$  vielleicht noch mit den Messungen vereinbar.

#### VI. Sonstige Eigenschaften der Lösungen und die Deutung des magnetischen Verhaltens

Die vorgeschlagene Deutung steht, soweit ersichtlich, nicht im Widerspruch zu sonstigen Eigenschaften der Lösungen (elektrischem Verhalten usw.), vielmehr scheint einiges sie zu stützen.

##### 1. Lichtabsorption

Die Lösungen weisen keine Andeutung von neutralen Atomen entsprechender Absorption auf<sup>1)</sup>. Daß die Spektren verdünnter Lösungen der Alkalimetalle untereinander und mit denen von Mg und Ca übereinstimmen, weist auf eine gemeinsame Absorptionsursache hin, die die Verff. in den (solvatisierten) Elektronen vermuten. Leider wurden zu den sorgfältigen optischen Messungen keine Konzentrationsbestimmungen gemacht, so daß es unsicher ist, ob das Beersche Gesetz gilt. Auch die Temperaturabhängigkeit ist zu wenig geprüft, als daß man einen Hinweis für oder gegen die Existenz von  $\text{Na}_2$ -Molekeln daraus ableiten könnte. — Die Messungen liefern lediglich ein Argument gegen die Annahme neutraler Atome in den verdünnten Lösungen.

1) G. E. Gibson u. W. L. Argo, Phys. Rev. 7. S. 33. 1916; Journ. Amer. Chem. Soc. 40. S. 1327. 1918.

## 2. Molekulargewicht

Der Befund von Kraus<sup>1)</sup>, daß bei  $+15^{\circ}$  das aus der Dampfdruckerniedrigung berechnete Molekulargewicht bei höheren Konzentrationen auf über 30 steigt, kann wohl nicht als Beweis für die Anwesenheit von  $\text{Na}_2$ -Molekeln herangezogen werden, da bei so hohen Konzentrationen (bis  $30 \text{ NH}_3/\text{Na}$ ) und der besonderen Natur der Lösungen die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes nicht erwartet werden kann, worauf Kraus selbst hinweist.

## 3. Das elektrische Verhalten

Es widerspricht der vorgeschlagenen Deutung nicht. Das Minimum der ÄL. kann ebenso gut durch hohe  $\text{Na}_2$ -Konzentration erklärt werden, wie durch einen hohen Bruchteil neutraler Atome. Das bisher schwer deutbare Maximum des TK. der Leitfähigkeit liegt genau in dem Gebiet, in dem die Suszeptibilität mit steigender Temperatur rasch von starken diamagnetischen zu paramagnetischen Werten ansteigt. Beides ist durch die mit zunehmender Temperatur rasch abnehmende Molekelzahl und dadurch bewirkte Vermehrung der Ionenzahl deutbar. Der nach höheren Konzentrationen rasch absinkende TK. wird auch für die gesättigte Lösung nicht negativ; die Leitfähigkeit steigt ebenso wie die Suszeptibilität auch hier noch ein wenig mit der Temperatur. Beides kann durch einen geringen, mit steigender Temperatur und Konzentration abnehmenden Bruchteil von  $\text{Na}_2$ -Molekeln erklärt werden.

## VII. Zusammenfassung

1. Die Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak ermöglichen eine Untersuchung typischer Metalleigenschaften in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration. Magnetisch sollte sich in den untersuchten Na-Lösungen ein kontinuierlicher Übergang von dem schwachen Paramagnetismus des entarteten Elektronengases zu einem stärkeren „normalen“ Paramagnetismus des sehr verdünnten Na ergeben, sei es, daß die verdünnten Lösungen neutrale Atome enthalten, sei es, daß die Entartung der Elektronen aufgehoben wird. Der Verlauf des Überganges sollte ersichtlich machen, welche der beiden Möglichkeiten vorliegt.

2. Es wird eine Apparatur beschrieben, die es ermöglicht, die sehr luftempfindlichen Lösungen im Vakuum in verschließbare Röhrchen umzufüllen, so daß die Suszeptibilität nach der Zylinderwägungsmethode bestimmt werden kann. Gemessen wurde bei

1) C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. 30. S. 1197. 1908.

— 35° C und — 75° C bis herab zu Verdünnungen von etwa  $6 \cdot 10^4 \text{ NH}_3/\text{Na}$ . — Als Bezugssubstanz diente Wasser.

3. Die Dichte der Lösungen, die zur Auswertung bekannt sein muß, wurde in auf gleiche Weise gefüllten Pyknometern bestimmt.

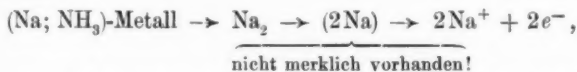
4. Die Suszeptibilität des gelösten Na wird nach der Mischungsregel berechnet. Es ergibt sich:

Die Atomsuszeptibilität des gelösten Na,  $\chi_A(\text{Na})$ , ist bei hohen Konzentrationen ( $6-7 \text{ NH}_3/\text{Na}$ ) etwa 6 mal so groß wie die des kompakten Metalles bei Zimmertemperatur. Von — 75° bis — 35° C steigt sie um 7% an; die Temperaturabhängigkeit nimmt mit steigender Konzentration ab. — Nach Durchlaufen eines Minimums (bei  $50-100 \text{ NH}_3/\text{Na}$ ) erreicht  $\chi_A(\text{Na})$  bei großer Verdünnung ( $3$  bis  $6 \cdot 10^4 \text{ NH}_3/\text{Na}$ ) bei — 35° C einen Wert, der einem Bohrschen Magneton pro Atom entspricht, allerdings innerhalb beträchtlicher Fehlergrenzen von  $\pm 25$  bis 30%. Bei — 75° C ist der Anstieg zu etwa 6 facher Verdünnung verschoben. — Überraschenderweise wird das Na bei tieferer Temperatur und mittlerer Konzentration (rund  $100 \text{ NH}_3/\text{Na}$ ) stark diamagnetisch. Bei — 60° C ergibt sich hier  $\chi_A(\text{Na}) = -28 \cdot 10^{-6}$  gegenüber  $\chi_A(\text{Na}) = +27 \cdot 10^{-6}$  bei — 35° C.

5. Das magnetische Verhalten zeigt, daß die Lösungen bis herab zu Verdünnungen von rund  $2000 \text{ NH}_3/\text{Na}$  keine neutralen Atome enthalten. Für größere Verdünnungen folgt ihr Fehlen aus elektrischen Messungen von Kraus. Daraus ist zu schließen, daß die Eigenschaften der Lösungen im wesentlichen durch die in ihnen enthaltenen Elektronen bestimmt sind, die Lösungen also als verdünnte Metalle aufzufassen sind.

6. Der Diamagnetismus des gelösten Na bei mittleren Konzentrationen und tieferer Temperatur wird verständlich durch die Annahme, daß die Lösungen  $\text{Na}_2$ -Molekeln enthalten. Die Molsuszeptibilität des  $\text{Na}_2$  kann auf — 100 bis —  $150 \cdot 10^{-6}$  abgeschätzt werden, wodurch der gefundene Mindestwert von —  $56 \cdot 10^{-6}$  gedeckt ist.

7. Den Zustand des Na in den  $\text{NH}_3$ -Lösungen kann man danach in Richtung fortschreitender Verdünnung durch folgendes Schema beschreiben:



Temperaturerhöhung drängt aus dieser Reihe auch die  $\text{Na}_2$ -Molekeln stark zurück.

8. Für den dissoziierten Na-Anteil folgt: Die Valenzelektronen des gelösten Na verhalten sich bis hinab zu den größten Verdünnungen einem Magnetfeld gegenüber wie freie Elektronen; durch

bloße Verdünnung in homogener Phase ist ein Übergang von entartetem zu nichtentartetem Elektronengas der Messung zugänglich geworden. Die Aufhebung der Entartung erfolgt in dem von der Theorie geforderten Gebiet.

9. Die gegebene Deutung ergibt keinen Widerspruch zu anderen Eigenschaften der Lösungen. Die Lichtabsorption der Lösungen und die übereinstimmende Lage des Minimums der Suszeptibilität und des Maximums des TK. der elektrischen Leitfähigkeit stützen vielmehr die vorgeschlagene Deutung.

Herrn Dozent Dr. Vogt danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Ratschläge, Herrn Geheimrat Grüneisen für sein förderndes Interesse, Herrn Prof. Baars für freundliche Beratung, und der Helmholtz-Gesellschaft für die Beschaffung der Mikrowaage.

Marburg/L., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 3. August 1938)

*Zusatz bei der Korrektur:* Während des Druckes dieser Arbeit wurde von F. Krüger (Ann. d. Phys. [5] 33. S. 265. 1938) wieder die alte Auffassung vertreten, daß das Na in  $\text{NH}_3$  kolloidal gelöst sei. Diese Anschauung wurde im vorstehenden nicht erörtert, weil es einmal schwer verständlich wäre, daß ein kompaktes Metall sich spontan zu einem Sol auflöst, und zum andern auch die abnorm hohe  $\bar{\Lambda}$ L. der verdünnten Lösungen und die durch das Na verursachten Dampfdruckerniedrigungen, die bei Anwendung der Raoult'schen Beziehung auf Molekulargewichte von 23 und weniger führen, dagegen sprechen.

Zu den beiden von Herrn Krüger mitgeteilten Versuchen sei bemerkt: a) Es gelangten nur Lösungen zur Verwendung, in denen sich mit der Zeit unlösliches NaOH bildete, das zur Deutung der Ultramikroskopbilder übrigens auch von Herrn Krüger mit herangezogen wird. b) Inzwischen von uns angestellte Versuche ergaben, daß die von Herrn Krüger benutzten Ultracellafilter die Lösungen zersetzen, selbst wenn diese aus reinen Ausgangsstoffen im Vakuum hergestellt waren und im Vakuum auf Filterstückchen abgefüllt wurden (S. 484), die nach Alkohol- und Ätherbad getrocknet und evakuiert waren. Die Entfärbung setzte, am Filter beginnend, sofort ein und war selbst bei tiefblauen Lösungen nach höchstens 5 Std. vollständig, während gleichzeitig hergestellte Vergleichslösungen nach 6 Tagen unverändert waren. Bei der Zersetzung fällt ein grauschwarzer Niederschlag, der sich in Wasser unter träger Gasentwicklung langsam löst, und der wohl mit dem von Herrn Krüger auf den Filtern beobachteten Rückstand identisch sein könnte. Das Filter wird stark angegriffen.

Der starke Paramagnetismus des Na (etwa  $1 \mu_{\text{Bohr}}$ ) in den verdünntesten Lösungen dürfte mit kolloidalem Na kaum zu erklären sein.

September 1938.

E. Huster u. E. Vogt.



## **Ausscheidungsuntersuchungen an Gold-Platin-Legierungen**

**Von C.-G. Wictorin**

(Mit 7 Abbildungen)

§ 1. *Einleitung.* Durch die Untersuchung von Johansson und Hagsten<sup>1)</sup> an einer Au-Pt-Legierung mit 30 Atom-Prozent Pt wurde gezeigt, daß der Zerfall der von Anfang an homogenen, einphasigen Legierung infolge metastabiler Zustände verzögert wird, während die Rückbildung der homogenen Phase aus dem zweiphasigen Zustand ohne solche Reaktionshemmungen stattfindet. Es wurde dadurch von Interesse, diese Untersuchung auf Au-Pt-Legierungen mit anderen Konzentrationen auszudehnen und die Ausscheidungsvorgänge im ganzen Zweiphasengebiet zu studieren.

§ 2. *Die Legierungen.* Eine Legierungsreihe mit 25, 30, 32, 34, ... 90, 92, 94 und 96 Atom-Prozent Pt wurde aus physikalisch reinem Platin und Gold neu hergestellt. Zur Erzielung der hohen Schmelztemperaturen diente ein Hochfrequenzofen, in dem die beiden Metalle in Quarzröhrchen zusammengeschmolzen wurden. Die Größe der Proben war etwa 0,7—1,2 g, und der Gewichtsverlust bei den Schmelzungen betrug im allgemeinen 0,5 mg, höchstens 1,3 mg. Durch Tempern bei 800° etwa 48 Stdn. lang und Abschreckung konnte die ganze Legierungsreihe gut duktil gemacht werden, im Gegensatz zu den Erfahrungen von Stenzel und Weerts<sup>2)</sup>, die Schwierigkeiten mit einer Legierung mit 75 % Pt hatten.

Die Schmelzstücke wurden ausgewalzt und zu runden Drähten von 0,75 mm Durchmesser gezogen. Um die Homogenität der Legierungen zu prüfen, wurden von jedem Draht zwei Stücke von etwa 25 mm Länge abgeschnitten und einige Zeit im Einphasengebiet getempert. Nach Abschreckung wurde der Widerstand gemessen, und die Werte der zwei Proben stimmten im allgemeinen gut überein. In einigen Fällen zeigte es sich nötig, die Proben nochmals zusammenzuschmelzen, um homogene Drähte zu erhalten.

§ 3. *Versuchsanordnung und Untersuchungsmethode.* Die Ausscheidungsvorgänge wurden mit Hilfe von Widerstandsänderungen studiert, die mit dem Übergang aus dem einphasigen in dem zweiphasigen Zustand verbunden sind, und die Legierungen wurden in drei Gruppen untersucht. Die erste Reihe umfaßte die Legierungen

25—40 % Pt, die zweite 42—70 % Pt und die dritte die übrigen bis 96 % Pt.

Die nötigen Temperaturen wurden in zwei übereinander in unmittelbarem Anschluß senkrecht aufgestellten Röhrenöfen erhalten. Die in einem Quarztiegel befindlichen Proben wurden zuerst etwa 2 Std. im oberen Ofen geglüht, dessen Temperatur so gewählt war, daß sämtliche Legierungen in der Reihe sich im Einphasengebiet befanden. Die Glühtemperatur war für die erste Reihe 1100—1120° C, für die zweite und dritte 1160—1170° C. Dieses zweistündige Glühen zeigte sich hinreichend, um die Legierungen einphasig zu machen, denn weiteres Tempern an derselben Temperatur rief keine Änderung in dem Widerstand der abgeschreckten Legierungen hervor.

Zur Messung der Temperatur, die an der Außenwand des Quarztiegels gemessen wurde, diente ein Pt—Pt Rh-Thermoelement mit zugehörigem Millivoltmeter. Die Temperatur im Innern des Tiegels wurde an drei Stellen mittels Abschmelzens von dünnen Gold-, Silber- und Aluminiumdrähten kontrolliert, und die Schmelztemperaturen der drei Metalle stimmten gut mit der Angabe des Millivoltmeters.

Nach diesem Tempern im oberen Ofen wurden die Legierungen in dem unteren, im voraus auf die gewünschte Temperatur eingestellten Ofen hinuntergebracht und hier während verschiedener Zeitdauer geglüht. Bei kurzen Glühzeiten war die Temperatur des Ofens praktisch genommen konstant, während sie bei langer Glühdauer mittels eines Temperaturregulators auf  $\pm 5^\circ \text{C}$  konstant gehalten werden konnte.

Nach beendeter Wärmebehandlung fielen die Legierungen direkt in kaltes Wasser hinunter, wonach der Widerstand der so abgeschreckten Proben mit Kompensationsapparat und Normalwiderstand<sup>3)</sup> mit einem von Johansson und Linde konstruierten Apparat<sup>4)</sup> bestimmt wurde. Zur Stromführung dienten zwei isolierte Kupferstücke, an denen die Enden des Drahtes festgeklemmt waren. Die Potentialabnahme geschah mittels zwei an einem Hebel befestigten Stahlschneiden, deren Abstand etwa 10 mm war und mittels eines Mikroskops mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,02 \text{ mm}$  gemessen wurde. Die Querschnitte der Drähte wurden mit einer Genauigkeit von 1 % gemessen.

Bei der Untersuchung der zweiten und dritten Reihe wurden auch ein paar Legierungen am Ende der ersten, bzw. der zweiten Reihe mitgenommen. Die dabei erhaltenen Widerstandswerte zeigten im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den früher bestimmten.

§ 4. *Versuchsergebnisse.* Die Resultate der Messungen sind in den Abb. 1, 2, 3 und 4 zusammengestellt worden. Die obere Kurve stellt den Widerstand der vom Einphasengebiet abgeschreckten Legierungen dar. Im Konzentrationsgebiet von etwa 50 % Pt bis etwa 70 % Pt wurden keine reproduzierbaren Resultate erhalten, was damit zusammenhängt, daß die Ausscheidung hier so schnell vor sich geht, daß die angewandte Abschreckungsmethode nicht hinreichend effektiv ist, um den einphasigen Zustand zu konservieren. Die anderen Kurven zeigen den Widerstand der vom Zweiphasengebiet abgeschreckten Legierungen. In den Zeiten  $t$ , den Glühzeiten an den verschiedenen Temperaturen im Zweiphasengebiet, sind auch die Abkühlungszeiten von den höheren Temperaturen mitgerechnet. Diese Zeiten waren bei 700° C etwa 5, bei 1000° C etwa 2 Min.

Nimmt man die Widerstandsabnahme als ein Maß der Ausscheidung, so geht aus den Kurven hervor, daß die Ausscheidungsvorgänge im mittleren Konzentrationsgebiet sehr schnell vor sich gehen, in den seitlichen dagegen verzögert sind. Rechnet man in den mittleren Gebieten mit vollständiger Ausscheidung nach den bei den Versuchen angewandten längsten Glühzeiten (in den seitlichen Gebieten sind als Endzustände die Werte der gestrichelten Geraden betrachtet), so ist z. B. die Widerstandsänderung bei 800° C nach 15 Min. 91 % für eine Legierung mit 46 % Pt, während sie für eine Legierung mit 36 % Pt 30 % und für eine Legierung mit 32 % Pt nur 3 % betrug. Die Kurven zeigen ferner, daß die Breite des mittleren Konzentrationsgebietes ungehemmter Ausscheidung sich mit abnehmender Temperatur erweitert.

Wenn auch die Messungen nicht im voraus darauf eingestellt waren, so ist es doch innerhalb nicht zu weiter Grenzen möglich gewesen, z. B. diejenigen Zeiten festzustellen, innerhalb deren die Widerstandsänderungen zur Hälfte abgelaufen sind. Es ist dies graphisch mit Hilfe von Diagrammen ausgeführt worden, von denen Abb. 5 ein Beispiel zeigt. Es ist hier die prozentuelle Änderung gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen. Diese Diagramme zeigen, was ja auch schon durch die Untersuchung von Johansson und Hagsten bekannt war, daß der Verlauf der Ausscheidung etwas kompliziert ist. Bei der tiefsten Meßtemperatur 700° C sind diese Komplikationen so ausgeprägt, daß nur die Messungen bei 800, 900 und 1000° C für die Bestimmung der Halbwertzeiten benutzt worden sind. Die so erhaltenen Halbwertzeiten sind in der Abb. 6 für die verschiedenen Meßtemperaturen als Funktion der Konzentration zusammengestellt worden. Sie sind bei mittleren Konzentrationen von der Größenordnung einiger Minuten, steigen

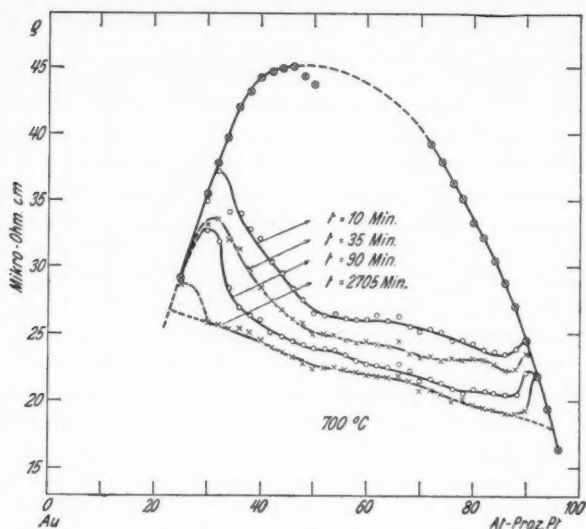


Abb. 1

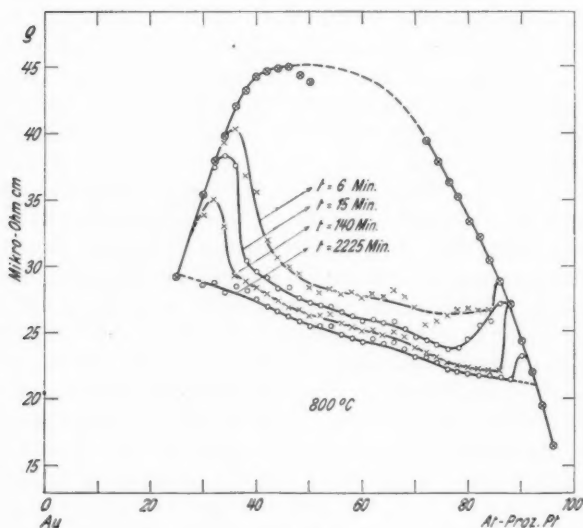


Abb. 2

Abb. 1—2. Widerstandskonzentrationsdiagramme abgeschreckter Au-Pt-Legierungen. Die Glühzeit ist mit  $t$  bezeichnet.  $\otimes$  Vom Einphasengebiet abgeschreckte Legierungen

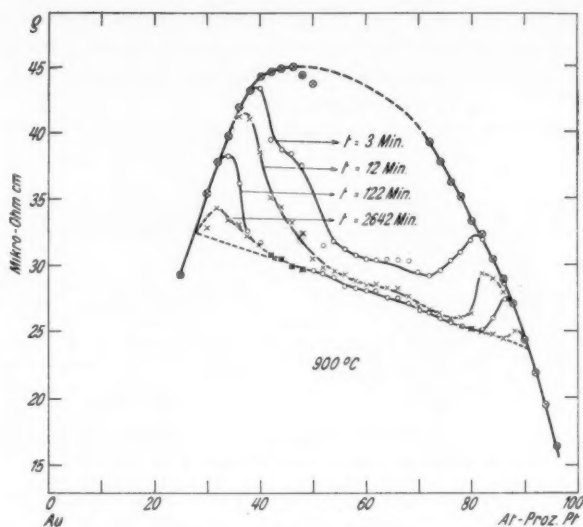


Abb. 3

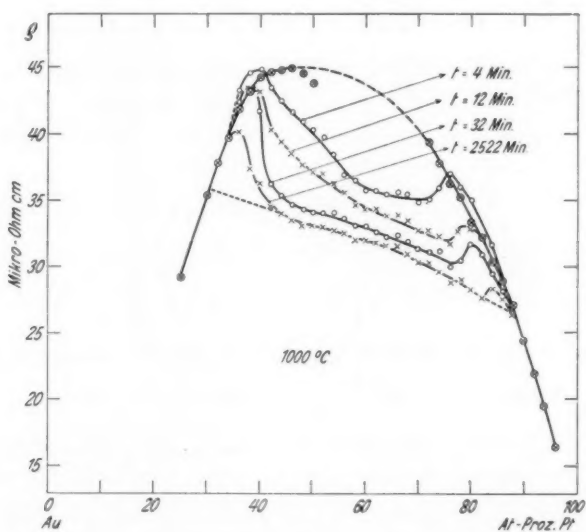


Abb. 4

Abb. 3—4. Widerstandskonzentrationsdiagramme abgeschreckter Au-Pt-Legierungen. Die Glühzeit ist mit  $t$  bezeichnet  $\otimes$  Vom Einphasengebiet abgeschreckte Legierungen

aber an beiden Seiten stark an. Die Kniepunkte der Kurven liegen in Wirklichkeit, besonders an der Au-Seite sehr nahe an der Stelle, wo die Grenze der metastabilen Gebiete von Borelius<sup>5)</sup> aus der

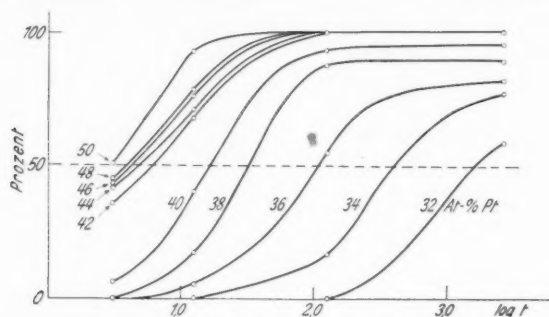


Abb. 5. Die prozentuale Widerstandsabnahme in Abhängigkeit vom Logarithmus der in Minuten gerechneten Glühzeit  $t$  an  $900^{\circ}\text{C}$

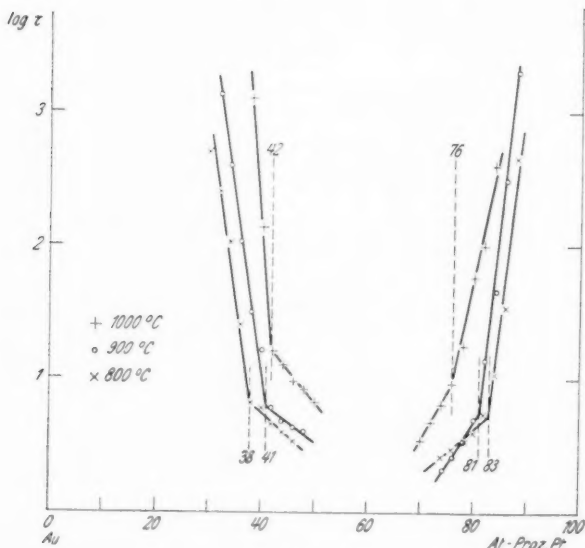


Abb. 6.

Der Logarithmus der Halbwertszeit  $\tau$  als Funktion von der Konzentration

Form der Grenzkurve des Zweiphasengebietes vorausberechnet war. Diese inneren Grenzen der metastabilen Gebiete sind in der Tab. 1 zusammen mit den Grenzen des Zweiphasengebietes zusammen-

gestellt worden. Da nun die Kniepunkte ebenso genau bestimmt sein dürften wie die Grenze des Zweiphasengebietes, und für die Konstantenbestimmung einfacher verwendbar sind, habe ich umgekehrt von den in der Tab. 1 zusammengestellten Zahlen nach der Methode von Borelius<sup>5)</sup> die freie Energie und die Grenz-

Tabelle 1

Äußere und innere Grenzen der metastabilen Gebiete im Au-Pt-System

Abschreck- temperatur  in ° C	Grenzkonzentrationen			
	Au-Seite		Pt-Seite	
	Äußere in Atom-% Pt	Innere in Atom-% Pt	Innere in Atom-% Pt	Äußere in Atom-% Pt
700	23	—	—	95
800	25	38	83	93
900	28	41	81	91
1000	30	42	76	88

kurve berechnet. Die freie Energie pro Grammatom der Legierung ist nach Gl. (1) bei Borelius (B IV), wenn mit vier unbestimmten Konstanten gerechnet wird:

$$(1) F = R(a_1 p^4 q + a_2 p^3 q^2 + a_3 p^2 q^3 + a_4 p q^4) + TR(p \ln p + q \ln q),$$

wo  $p$  und  $q$  die Atombrüche der Komponenten angeben ( $p + q = 1$ ). Die innere Grenzkurve der Gebiete der metastabilen Zustände ergibt sich dann aus

$$(2) \quad \frac{\partial^2 F}{\partial q^2} = 0.$$

oder

$$a_1(20q^3 - 48q^2 + 36q - 8) + a_2(-20q^3 + 36q^2 - 18q + 2) + a_3(20q^3 - 24q^2 + 6q) + a_4(-20q^3 + 12q^2) + \frac{T}{q(1-q)} = 0.$$

Durch Vergleich mit den empirischen Kniepunkten findet man:

$$a_1 = 165; \quad a_2 = 8020; \quad a_3 = 6900; \quad a_4 = 3290.$$

Die Konstanten sind abgewogene Mittelwerte, deren drei letzte Ziffern unsicher sind. Die Zahlen weichen anscheinend recht stark von den von Borelius<sup>5)</sup> berechneten ab. Dies hängt aber damit zusammen, daß so viele Konstanten benützt worden sind. Die Energiekurven selbst sind in der Tat nicht sehr verschieden. In der Abb. 7 sind die Grenzkurven des Au-Pt-Systems aufgetragen, wie sie mit diesen Konstanten mit Hilfe von Gl. (2) bzw. graphisch



erhalten werden. Man sieht, daß das ganze empirische Material durch die Formeln (1) und (2) leidlich gut beschrieben ist.

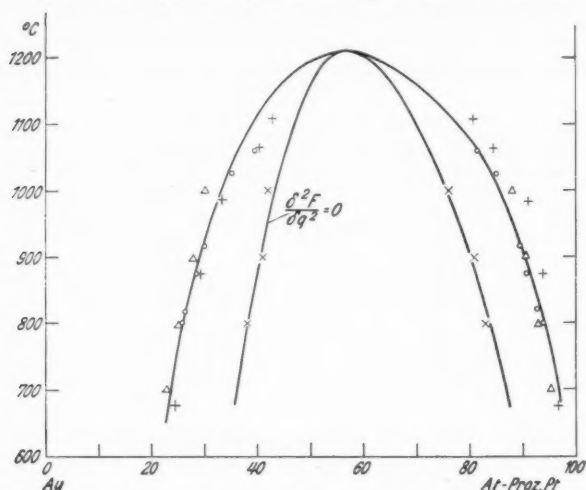


Abb. 7. Äußere und innere Grenzen der metastabilen Gebiete im Au-Pt-System.

○ Grenze der Mischungslücke nach Johansson und Linde.

+ " " " " Stenzel und Weerts.

Δ " " " " Wictorin.

x Innere Grenze der metastabilen Gebiete nach Wictorin

Die vorliegende Arbeit ist von Finspongs Metallverks Aktiebolag unterstützt worden.

Herrn Prof. Dr. G. Borelius, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab, spreche ich meinen herzlichsten Dank für das rege Interesse, mit dem er meiner Arbeit gefolgt und sie dadurch sehr gefördert hat, aus.

#### Literaturverzeichnis

- 1) C. H. Johansson u. Hagsten, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 520. 1937.
- 2) W. Stenzel u. J. Weerts, Siebert-Festschrift 1931, S. 300.
- 3) C. H. Johansson, Journ. Scient. Instr. Vol. XIV, No. 6, S. 194. 1937.
- 4) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 762. 1930.
- 5) G. Borelius, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 507. 1937.

Stockholm, Tekniska Högskolans Fysiska Institut, Juni 1938.

(Eingegangen 22. Juli 1938)

## **Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen. V**

**Schwankungen und Kernbildung in unterkühlten Phasen**

**Von G. Borelius**

(Mit 1 Abbildung)

§ 1. *Einleitung.* Wenn bei der Abkühlung einer homogenen metallischen Mischphase ungeordneter Atomverteilung die Grenze ihres Stabilitätsgebiets unterschritten wird, ist mehrmals eine beträchtliche Unterkühlung beobachtet worden, sowohl wenn der unter dieser Grenze stabile Zustand homogen und geordnet ist<sup>1)</sup>, als auch wenn er eine Mischung zweier ungeordneter Phasen ausmacht<sup>2)</sup>. Bei dem Durchgang durch das Umwandlungsgebiet in beiden Richtungen entsteht so eine Hystereseschleife, wenn eine gemessene Größe gegen die Temperatur aufgetragen wird, wozu in gewissen Fällen auch eine Überhitzung beitragen dürfte.

Meine Mitarbeiter und ich gelangten schon früh<sup>1)</sup> zu der Auffassung, daß die Unterkühlung thermodynamisch bedingt sein sollte, und ich habe in zwei späteren Arbeiten darauf hingewiesen, daß sowohl bei dem Einordnungsvorgang<sup>3)</sup> wie bei dem Ausscheidungsvorgang<sup>4)</sup> in denjenigen Fällen, wo Unterkühlung beobachtet worden ist, die unterkühlten Zustände einem relativen Minimum der freien Energie entsprechen, das von dem, dem stabilen Gleichgewicht entsprechenden, absoluten Minimum durch eine Potentialschwelle getrennt ist. Die unterkühlten Zustände sind somit thermodynamisch metastabil und es hat nahe gelegen, diese Metastabilität als die wirkliche Ursache der beobachteten Unterkühlung anzunehmen. Mit dieser Arbeitshypothese konnte nun auch Johansson<sup>5)</sup> neue Gesichtspunkte für den Austenitzerfall gewinnen, und in einer jetzt gleichzeitig mit meiner Arbeit veröffentlichten Untersuchung von Wictorin<sup>6)</sup> über das Au-Pt-System sind die Voraussagen dieser Hypothese erfreulich gut erfüllt worden. Die Halbwertzeiten der Ausscheidung, die um 1000° C herum in dem mittleren, instabilen Konzentrationsbereich einige Minuten sind, wachsen, von den von mir<sup>4)</sup> vorausgerechneten Konzentrationsgrenzen der metastabilen Gebiete an, rasch an, um an den äußersten Grenzen dieser Gebiete Werte von mehreren Tausend Minuten zu erreichen.

Unsere Hypothese der thermodynamischen Metastabilität hat sich also als Arbeitshypothese insofern bewährt, als sie zu der experimentellen Feststellung neuer Gesetzmäßigkeiten geführt hat. Andererseits dürfte sie auch notwendig sein, um diese Gesetzmäßigkeiten zu erklären. Es sind freilich in der Diskussion verschiedene andere Erscheinungen wie Platzwechsel- und Diffussionsschwierigkeiten, innere Spannungen und Grenzflächenenergien als Ursache der Hysterese herangezogen worden<sup>7-12</sup>). Wenn aber auch gewissen dieser Erscheinungen (auf die wir in § 8 kurz zurückkommen) in gewissen Fällen unzweifelhaft eine Rolle zugeteilt werden muß, können sie doch, soweit ich sehen kann, die Annahme der thermodynamischen Metastabilität nicht ersetzen.

Die Einwendungen, welche Bragg<sup>9)</sup> diskussionsweise gegen diese Hypothese gemacht hat, daß eine Überschlagsberechnung darauf hinweisen sollte, daß die Lebensdauer der von mir betrachteten metastabilen Zustände wesentlich kleiner als eine Sekunde sein sollte, hat mich auch nicht überzeugen können, um so weniger als die Berechnungen nicht mitgeteilt worden sind. Die Berechnung der Lebensdauer der metastabilen Zustände ist eine schwankungstheoretische Aufgabe, die neben der Kenntnis der Platzwechselfrequenz der Atome noch Kenntnisse oder Annahmen betreffs der Lage der Grenze zwischen den reversiblen Schwankungen und den irreversiblen Kernen der Umwandlungen voraussetzt. Die Lebensdauer wächst, wie auch im folgenden näher gezeigt werden soll, mit der geforderten kleinsten Kerngröße stark an, und eine Schätzung der Lebensdauer dürfte ohne eine gewisse Orientierung über diese Größen kaum ausgeführt werden können.

Im folgenden soll nun ein erster Versuch zu einer Orientierung auf diesem Gebiet gemacht werden, in dem gezeigt werden soll, wie zu diesen Zweck schwankungstheoretische Berechnungen und empirische Resultate einander gegenübergestellt werden können.

Die §§ 2—5 gelten den Konzentrationsschwankungen und der daraus entstehenden Ausscheidung. In § 2 und § 3 wird die Verteilungsfunktion der reversiblen Schwankungen in zwei verschiedenen Weisen in erster Näherung berechnet. In § 4 wird die Abhängigkeit dieser Verteilung von der Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie gegeben, für deren Bestimmung aus der Form des Zustandsdiagramms in meiner früheren Arbeit<sup>4)</sup> Methoden angegeben wurden. In § 5 wird ein Vergleich der Theorie mit den von Wictorin bestimmten Halbwertzeiten der metastabilen Zustände der Au-Pt-Legierungen ausgeführt. Ich habe dabei auf die Berechnung der Absolutwerte der Halbwertzeiten verzichtet. Die relativen Variationen

der Halbwertzeiten in den metastabilen Gebieten geben aber schon eine gewisse Orientierung über die Größe der kleinsten Kerne.

In § 6 werden die Ordnungsschwankungen und die Einordnungsvorgänge in ähnlicher Weise behandelt. Es zeigt sich auch hier, daß eine Schätzung der Kerngröße durch Vergleich zwischen schwankungstheoretischen Berechnungen und Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit prinzipiell möglich sein wird, wenn auch heute hierzu geeignete Messungen noch fehlen.

In § 7 werden einige andere mögliche Wirkungen der Schwankungen und in § 8 andere Versuche zur Deutung der Unterkühlung besprochen.

§ 2. *Die Konzentrationsschwankungen einer Gruppe von  $n$  Atomen. Erste Berechnungsweise.* Wir betrachten eine binäre Legierung von A- und B-Atomen im Konzentrationsverhältnis  $p$  zu  $q = 1 - p$ . Von den sehr vielen Atomen eines Kristalles fassen wir eine Gruppe von  $n$  Atomen (oder eigentlich Gitterpunkten) ins Auge und suchen die Wahrscheinlichkeit  $P$  dafür, daß wegen der Schwankungen das Konzentrationsverhältnis der A- und B-Atome innerhalb der Gruppe  $(p - \delta):(q + \delta)$  ist. Wir gehen dabei von dem allgemeinen Ansatz aus

$$(1) \quad P = f W e^{-\frac{n \Delta u}{k T}}$$

$W$  ist dabei die statistische Wahrscheinlichkeit für die Bildung der vorgeschriebenen Gruppe,  $n \Delta u$  ist die Zunahme der potentiellen Energie bei der Bildung der Gruppe,  $k$  ist die Boltzmannkonstante,  $T$  ist die Temperatur und  $f$  ist ein Formfaktor, dessen Wert später gegeben werden soll. Wir haben mit diesem Ansatz vorausgesetzt, daß die mittlere thermische Schwingungsenergie der A- und B-Atome, die natürlicherweise von der Temperatur abhängt, von beliebigen Umgruppierungen der Atome unabhängig ist, d. h., daß wir zur Vereinfachung der Berechnungen die Gültigkeit des Gesetzes von Kopp-Neumann angenommen haben. Nach Logarithmieren wird aus (1)

$$(2) \quad \ln P = \ln f + \ln W - \frac{n \Delta u}{k T}.$$

Betreffs der potentiellen Energie  $n u$  nehmen wir an, daß sie mit  $n$  proportional ist, d. h., daß die mittlere Energie  $u$  eines Atoms nur von dem Konzentrationsverhältnis,  $(p - \delta):(q + \delta)$ , nicht aber von  $n$  abhängt. Dies dürfte annäherungsweise erfüllt sein, wenn nur die Zahl  $n$  viel größer ist, als die Zahl derjenigen Nachbaratome, die auf die potentielle Energie eines Atomes wesentlichen Einfluß haben können.

Wir behandeln zuerst die Schwankungen innerhalb der Gruppe von  $n$  Atomen unter der Voraussetzung, daß sie in Atomaustausch mit einer im Verhältnis zu  $n$  sehr großen Zahl  $N$  von Atomen stehen, für die wir nur mit Mittelwerten des Konzentrationsverhältnisses und der Energie zu rechnen haben. Die statistische Wahrscheinlichkeit eines Konzentrationsverhältnisses  $(p - \delta):(q + \delta)$  in einer Gruppe von  $n$  Atomen ist dann

$$(3) \quad W = \frac{n!}{(p - \delta)! (q + \delta)!} p^{(p - \delta)n} q^{(q + \delta)n}$$

was sich nach Logarithmieren und Vereinfachung mit Hilfe der Formel von Stirling ( $\ln x! = x \ln x - x$ ) und wenn höhere Potenzen von  $\delta$  versäumt werden, zu

$$(4) \quad \ln W = -\frac{n}{2} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) \delta^2$$

vereinfacht. Für die potentielle Energie benützen wir die Näherung

$$(5) \quad u(q + \delta) = u(q) + u' \delta + \frac{1}{2} u'' \delta^2,$$

wo die Ableitungen  $u'$  und  $u''$  von  $u$  in bezug auf  $q$  von  $q$  aber nicht von  $\delta$  abhängig sind. Die Energieschwankungen, die mit der Konzentrationsschwankung verbunden sind, werden dann

$$(6) \quad n \Delta u = n \left[ u' \delta + \frac{1}{2} u'' \delta^2 \right] + N \left[ -u' \left( \frac{n}{N} \delta \right) + \frac{1}{2} u'' \left( \frac{n}{N} \delta \right)^2 \right],$$

wo das erste Glied die Energieänderung innerhalb der Atomgruppe, das zweite diejenige außerhalb der Gruppe darstellt. Das quadratische Glied in der zweiten Klammer enthält  $n/N$  als Faktor und kann vernachlässigt werden. Die linearen Glieder heben sich gegenseitig auf. Gleichung (6) vereinfacht sich so auf

$$(7) \quad n \Delta u = \frac{1}{2} u'' n \delta^2,$$

(4) und (7) in (2) eingesetzt geben schließlich

$$(8) \quad \ln P = \ln f - \frac{n}{2} \left[ \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) + \frac{u''}{kT} \right] \delta^2.$$

Der Formfaktor  $f$  ist somit die Wahrscheinlichkeit für die Schwankung Null.

§ 3. *Die Konzentrationsschwankungen einer Gruppe von  $n$  Atomen: Zweite Berechnungsweise.* Um zu zeigen, daß das in dem vorigen Abschnitt erhaltene Resultat nicht an das behandelte Modell eng gebunden ist, wollen wir auch die Schwankungen innerhalb einer Gruppe von  $n$  Atomen unter den gleichen allgemeinen, vereinfachenden Voraussetzungen behandeln. Wir suchen der Einfachheit halber die Wahrscheinlichkeit  $P$  dafür, daß, wenn wir diese Gruppe in zwei

gleiche Teile von  $n/2$  Atomen zerlegen, das Konzentrationsverhältnis in der einen Gruppe  $(p - \delta):(q + \delta)$  sein soll (es ist dann notwendigerweise in dem anderen Teil  $(p + \delta):(q - \delta)$ ). Die Wahrscheinlichkeit  $P$  ist dann wieder durch (1) oder (2) gegeben, wo jetzt

$$(9) \quad W = \frac{p n! q n!}{(p + \delta) \frac{n}{2}! (q - \delta) \frac{n}{2}! (p - \delta) \frac{n}{2}! (q + \delta) \frac{n}{2}!} \cdot \frac{\frac{n}{2}! \frac{n}{2}!}{n!}$$

und

$$(10) \quad n \Delta u = \frac{n}{2} [u(q + \delta) + u(q - \delta) - 2u(q)].$$

Die Entwicklung nach Stirlings Formel und nach Gleichung (5) gibt annäherungsweise

$$(11) \quad \ln P = \ln f - \frac{n}{2} \left[ \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) + \frac{u''}{kT} \right] \delta^2.$$

Das Resultat deckt sich mit der Gleichung (8), nur hat  $n$  hier eine andere Bedeutung.

§ 4. Beziehungen der Konzentrationsschwankungen zur Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie. Die Ausdrücke (8) oder (11) für die Wahrscheinlichkeit einer Konzentrationsschwankung  $\delta$  haben eine einfache Beziehung zur Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie.

Unter der gemachten Voraussetzung, daß das Gesetz von Kopp-Neumann genau gültig ist, und mit den schon benützten Bezeichnungen ist die freie Energie eines Grammatoms einer Legierung ungeordneter Atomverteilung

$$(12) \quad F = N [kT(p \ln p + q \ln q) + u] = RT \left[ p \ln p + q \ln q + \frac{u}{kT} \right]$$

wenn  $N$  die Avogadro-Loschmidtsche Zahl und  $R$  die Gas-konstante bezeichnen. Diese Beziehung wurde schon in den früheren Arbeiten dieser Reihe abgeleitet, sie könnte auch leicht durch die Bildung der Zustandssumme unter den gemachten Voraussetzungen abgeleitet werden. Zwei Derivationen von (12) in bezug auf  $q$ , unter Berücksichtigung, daß  $p = 1 - q$  ist, geben

$$(13) \quad \frac{1}{p} + \frac{1}{q} + \frac{u''}{kT} = \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 F}{\partial q^2} = \frac{K}{T}.$$

wo  $u''$  wie früher für  $d^2 u/dq^2$  steht und wenn, wie in der vorangehenden Arbeit dieser Reihe, die Bezeichnung  $K$  für  $\partial^2 F/\partial q^2$  eingeführt wird. Die „Krümmung“  $K$  der Konzentrationskurve der freien Energie läßt sich, wie in meiner früheren Arbeit<sup>4)</sup> gezeigt wurde, aus experimentellen Beobachtungen berechnen, und ist für das System Au-Pt, von Wictorin<sup>6)</sup> neu berechnet worden. Die

linke Seite der Gleichung (13) ist nun gerade das, was in den gleichen Ausdrücken (8) und (11) in den eckigen Klammern steht. Die Wahrscheinlichkeit  $P$  einer Schwankung um  $\delta$  kann somit auch geschrieben werden

$$(14) \quad \ln P = \ln f - \frac{n \delta^2}{2 R T} \frac{\partial^2 F}{\partial q^2}$$

oder

$$(15) \quad \ln P = \ln f - \frac{n \delta^2 K}{2 T} \quad \text{oder} \quad P = f e^{-\frac{n \delta^2 K}{2 T}}.$$

Endliche Werte von  $n$  geben diskontinuierliche Folgen von  $\delta$ - und  $P$ -Werten. Diese schmiegen sich aber für nicht zu kleine  $n$  der stetigen Verteilung

$$(16) \quad P(\delta) d\delta = f e^{-\frac{n K \delta^2}{2 T}} d\delta$$

an, die ja nichts anderes ist als das für kleine symmetrische Schwankungen allgemein gültige Verteilungsgesetz von Gauss.

Hieraus folgt in bekannter Weise (vgl. z. B. Mises: Wahrscheinlichkeitsrechnung 1931. S. 44) das mittlere Schwankungsquadrat

$$(17) \quad \bar{\delta}^2 = \frac{T}{n K}.$$

Die relative Wahrscheinlichkeit einer Schwankung  $s$  im Verhältnis zu der Schwankung Null ist

$$(18) \quad e^{-\frac{s^2}{2 \bar{\delta}^2}} = e^{-\frac{n s^2 K}{2 T}},$$

und die Wahrscheinlichkeit für Schwankungen größer als die nicht zu kleine positive Schwankung  $s$  ist annäherungsweise

$$(19) \quad \sqrt{\frac{\bar{\delta}^2}{2 \pi s^2}} \cdot e^{-\frac{s^2}{2 \bar{\delta}^2}} = \sqrt{\frac{T}{2 \pi n s^2 K}} \cdot e^{-\frac{n s^2 K}{2 T}}.$$

Der Formfaktor  $f$  hat den Wert

$$\frac{1}{\sqrt{2 \pi \bar{\delta}^2}}.$$

§ 5. Beziehungen der Halbwertzeiten der Ausscheidung zu der Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie. Wictorin<sup>6)</sup> hat die Ausscheidung im System Au-Pt bei verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen hohen Temperaturen durch Widerstandsmessungen untersucht. Wenn auch seine Messungen nicht direkt darauf eingestellt waren, hat er doch mit einer für die erste Orientierung hinreichenden Genauigkeit die Zeiten bestimmen



können, in denen die mit der Ausscheidung folgende Widerstandsänderung zur Hälfte abgelaufen ist. In diesen Zeiten dürfte auch die Ausscheidung selbst etwa zur Hälfte abgelaufen sein. Diese Halbwertzeiten zeigen nun eine ausgeprägte Beziehung zu der Krümmung  $K$  der Konzentrationsabhängigkeit der freien Energie. Sie steigen mit wachsenden positiven  $K$ -Werten stark an. Diese Beziehung wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Verzögerung der Ausscheidung auf eine herabgesetzte Häufigkeit der Kernbildung zurückzuführen ist. In Ermangelung jeder Vorstellung über die Struktur der ersten stabilen Kerne wollen wir als einfachstes mathematisches Modell eines solchen Kerns nur annehmen, daß seine Bildung eine hinreichend große Schwankung  $s$  innerhalb einer hinreichend großen Gruppe von  $n$  Atomen voraussetzt. Bezeichnen wir die unzersetzte Menge der homogenen Legierung mit  $m$  und die Zeit mit  $t$ , so ist demgemäß die Zerfallsgeschwindigkeit  $-\frac{dm}{dt}$  proportional mit  $m$  und mit der Wahrscheinlichkeit, daß die Schwankung  $s$  in einer Gruppe von  $n$  Atomen überschritten wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist aber nicht leicht genau anzugeben. Bei einer Gauss'schen Schwankungsverteilung von  $-\infty$  bis  $+\infty$  wäre die durch (19) gegebene Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Nun wird aber nach unserem Ansatz das reversible Schwankungsgleichgewicht bei der Grenze  $s$  abgebrochen. Es ist deshalb richtiger, mit der Wahrscheinlichkeit einer Schwankung  $s$  zu rechnen, die mit der Exponentialfunktion (18) proportional sein soll, dessen Absolutwert aber nicht angegeben werden kann. Da wir aber im folgenden nur an den relativen Variationen der Zerfallsgeschwindigkeit mit der Krümmung  $K$  interessiert sind, und da diese Variationen bei hinreichend großem  $K$  im wesentlichen von der Exponentialfunktion bestimmt werden, setzen wir

$$(20) \quad -\frac{dm}{dt} = m c e^{-\frac{n s^2 K}{2 T}}$$

und behandeln die unbekannte Größe  $c$  als von  $K$  unabhängig. Der Faktor  $c$  ist weiter auch von der Platzwechselhäufigkeit der Atome abhängig und enthält deshalb u. a. einen Exponentialfaktor der

Form  $e^{-\frac{B}{kT}}$ , wo  $B$  die Platzwechselenergie bezeichnet. Dieser Faktor ist für  $T \ll \frac{B}{k}$  stark, für  $T \gg \frac{B}{k}$  nur schwach temperaturabhängig.

Von der Konzentrationsabhängigkeit der Platzwechselhäufigkeit und der des Faktors  $c$  bei höheren Temperaturen dürften wir im folgenden, wo es nur auf rohe Schätzungen ankommt, absehen können.



kaum zu stabilen Kernen führen können, andererseits der ganze Konzentrationsabstand der stabilen Phasen etwa 50% ist, dürfte  $s$  in der Größenordnung 0,1 zu erwarten sein. Dies gibt für die Zahl  $n$ , d. h. die kleinste Atomzahl stabiler Kerne, die Größenordnung einiger Hunderte. Die Größenordnung der Kerndurchmesser ist somit 10 Atomabstände.

In der heutigen Lage der Diskussion dürfte das Interesse an einer solchen ersten Abschätzung der Kerngröße genug groß sein, um die offenbaren Mängel der Berechnung zu entschuldigen. Wir müssen

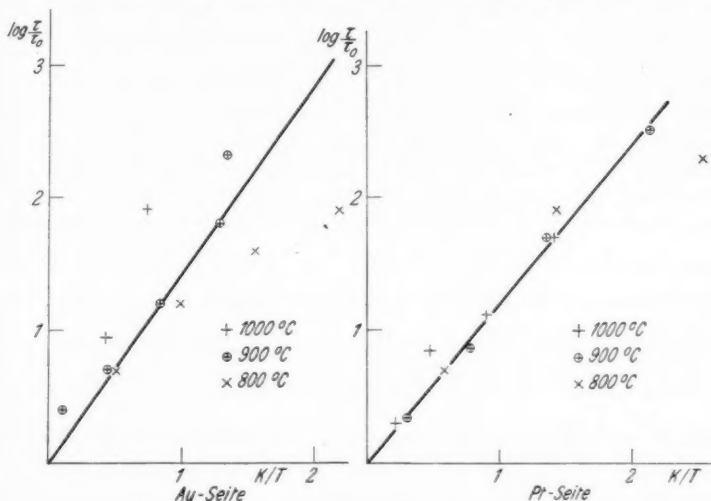


Abb. 1. Beziehungen zwischen den Halbwertszeiten  $\tau$  und den Werten der „Krümmung“  $K$  nach Wictorin

aber ausdrücklich darauf aufmerksam machen, daß unsere Formeln nur für kleine Schwankungen innerhalb der Gebiete der positiven Krümmung der Kurven der freien Energie in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration abgeleitet waren, und zwar in einer Approximation, wo die Krümmung  $K$  als konstant angenommen wurde, was einer symmetrischen Gauss'schen Verteilungsfunktion der Schwankungen entspricht. Trotzdem haben wir sie bei der Abschätzung der Kerngröße auf Schwankungen in der Größenordnung 0,1, die dazu noch ins Konzentrationsgebiet der negativen Krümmungen übergreifen dürften, verwendet, was natürlich nur mit bedeutender Unsicherheit gemacht werden kann. Die Resultate haben deshalb eine weitere theoretische Begründung nötig. Die weiteren theoretischen

Angriffe dieser Frage müssen zunächst darauf hinzielen, die unsymmetrischen Verteilungsfunktionen kennenzulernen, die zu vorgegebenen, aus den Zustandsdiagrammen ermittelten Kurven der freien Energie gehören. Diese Aufgabe ist wahrscheinlich eine recht beschwerliche.

§ 6. *Die Ordnungsschwankungen einer Gruppe von  $n$  Atomen.* In den vorangehenden Paragraphen sind diejenigen Schwankungen in einer homogenen, ungeordneten Mischphase behandelt worden, die zu dem Zerfall in zwei Phasen ungeordneter Verteilung führen können. Die Schwankungen, die zur Bildung einer geordneten Verteilung führen, können in ähnlicher Weise behandelt werden. Wir gehen auch hier von dem allgemeinen Ansatz (2)

$$(2) \quad \ln P = \ln f + \ln W - \frac{n \Delta u}{k T}$$

aus, um die Wahrscheinlichkeit  $P$  eines gewissen Ordnungszustandes innerhalb einer Gruppe von  $n$  Atomen zu berechnen. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf die Behandlung einer Legierung mit dem Bruchteil  $p = \frac{1}{2}$   $A$ -Atome und  $q = \frac{1}{2}$   $B$ -Atome. Der Ordnungszustand sei dadurch ausgezeichnet, daß zwei ineinandergestellte Teilgitter entstehen, das eine mit  $p_1 = \frac{1}{2} - \delta$   $A$ -Atomen und  $q_1 = \frac{1}{2} + \delta$   $B$ -Atomen, das andere also mit  $q_1 = \frac{1}{2} + \delta$   $A$ -Atomen und  $p_1 = \frac{1}{2} - \delta$   $B$ -Atomen.  $\delta$  ist somit ein Maß des Ordnungsgrades.

Setzen wir weiter voraus, daß die Verteilung innerhalb der Teilgitter keinen wesentlichen Einfluß hat, und somit als statistisch ungeordnet betrachtet werden kann, so erhalten wir für die statistische Wahrscheinlichkeit  $W$  denselben Ausdruck wie in dem in § 3 behandelten Falle, was sich auf

$$(26) \quad \ln W = -\frac{n}{2} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) \delta^2 = -2n \delta^2$$

vereinfacht, wenn höhere Potenzen von  $\delta$  vernachlässigt werden.

Für die Berechnung der Änderung des Energieinhaltes  $n \Delta u$  bei der Einordnung der Atome setzen wir voraus, erstens, daß sie von der Temperatur unabhängig ist (Erfüllung des Gesetzes von Kopp-Neumann), zweitens, daß sie nur von der Anordnung von naheliegenden Nachbaratomen abhängig ist, so daß, für nicht zu kleine  $n$ ,  $u$  von  $n$  unabhängig ist. Unter diesen Voraussetzungen können wir den in der ersten Arbeit dieser Reihe<sup>3)</sup> begründeten Ausdruck für die Energie eines Grammatoms (mit  $N$  Atomen,

N Avogadro-Loschmidtsche Zahl) benützen und finden mit den dort eingeführten Bezeichnungen, indem wir wieder mit der zweiten Potenz von  $\delta$  abbrechen,

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} n \Delta u &= n \frac{R}{N} [\alpha (p_1 q_1 - p q) + \beta (p_1^2 q_1^2 - p^2 q^2)] \\ &= -n k \left( \alpha + \frac{\beta}{2} \right) \delta^2. \end{aligned} \right.$$

Die Gl. (26) und (27) in (2) eingesetzt, geben

$$(28) \quad \ln P = \ln f - \frac{n \delta^2}{2} \left[ 4 - \frac{2\alpha + \beta}{T} \right].$$

Wir bemerken weiter, daß auch in diesem Falle die nahe Beziehung der Schwankungen zu der freien Energie  $F$  besteht. Es ist nämlich, wenn wir den in der früheren Arbeit<sup>3)</sup> begründeten Ausdruck für die freie Energie des Grammatoms einer teilweise geordneten 50%igen Legierung

$$(29) \quad F = R [(p_1 \ln p_1 + q_1 \ln q_1) T + \alpha p_1 q_1 + \beta p_1^2 q_1^2 \dots]$$

ausgehen und  $p_1 = \frac{1}{2} - \delta$ ,  $q_1 = \frac{1}{2} + \delta$  setzen,

$$(30) \quad \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 F}{\partial \delta^2} = 4 - \frac{2\alpha + \beta}{T}$$

und die Gl. (28) kann geschrieben werden

$$(31) \quad \ln P = \ln f - \frac{n \delta^2}{2RT} \frac{\partial^2 F}{\partial \delta^2}.$$

Diese Beziehung für die Ordnungsschwankungen ist der für die Konzentrationsschwankungen geltende Beziehung (14) vollständig analog. Beide haben ihre Wurzeln in den allgemeinen Beziehungen zwischen Schwankungen und freier Energie, und beide könnten wahrscheinlich direkter und allgemeiner abgeleitet werden, als sie hier abgeleitet worden sind.

Um uns über die physikalische Bedeutung der Gl. (28) zu orientieren, bilden wir das mittlere Schwankungsquadrat dieser Verteilung. Es wird

$$(32) \quad \bar{\delta}^2 = \frac{1}{4n \left( 1 - \frac{T_u}{T} \right)},$$

wo zur Abkürzung

$$(33) \quad \frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{4} = T_u$$

gesetzt worden ist. Diese Temperatur  $T_u$  wurde in meiner früheren Arbeit<sup>3)</sup> als untere Grenze des Hysteresegebiets bezeichnet. Wir sehen nun, daß von dieser Grenze an das mittlere Schwankungsquadrat stark abnimmt. In dem dort berechneten Modell für Au-Cu

war  $\alpha = 2140$  und  $\beta = -1600$ , was  $T_u = 670^\circ\text{K}$  ergibt. Bei dem wirklichen Umwandlungspunkt der stabilen Phasen, etwa  $30^\circ$  höher, wird somit  $\bar{\delta}^2 = \frac{0,6}{n}$ . Mit  $n$  in der Größenordnung 1000 würden also die mittleren Schwankungen nur  $2-3\%$  betragen, und es wäre eine beträchtliche Metastabilität zu erwarten.

§ 7. *Bedeutung der reversiblen oder eingefrorenen Schwankungen für die physikalischen Eigenschaften der Legierungen.* Wir haben in den vorangehenden Paragraphen Beziehungen zwischen der Kernbildungsgeschwindigkeit und den Schwankungen in der Weise gesucht, daß wir die Schwankungen von ziemlich großen Atomgruppen berechnet haben. Mit einer Verallgemeinerung der Terminologie, die sich für die Ordnungszustände eingebürgert hat, könnte man sagen, daß wir nur mit der Fernanordnung, dagegen nicht mit einer speziellen Nachbaranordnung der Atome gerechnet haben. Es entsteht dabei die interessante Frage, ob auch andere der experimentellen Forschung zugängliche Erscheinungen vorhanden sind, die auf Schwankungen zurückgeführt werden können, und inwieweit diese nach derselben Methode behandelt werden können.

Wir sind zu dem Resultate gekommen, daß große Schwankungen nur in Temperaturgebieten nahe über der unteren Grenztemperatur  $T_u$  des metastabilen Zustandsgebietes vorkommen. Sie nehmen im allgemeinen mit steigender Temperatur rasch ab. In Legierungen, wo die Grenztemperatur  $T_c$  der stabilen Gleichgewichte (die kritische Temperatur der Umwandlung) nahe über  $T_u$  liegt, sind auch im Stabilitätsgebiet der homogenen ungeordneten Phasen beträchtliche Schwankungen zu erwarten. Dem Einfluß der Schwankungen auf die physikalischen Eigenschaften der Legierungen kann entweder bei diesen hohen Temperaturen als Wirkung der reversiblen Schwankungen, oder an von diesen Temperaturen abgeschreckten Legierungen als Wirkung der eingefrorenen Schwankungen nachgeforscht werden. Wenn auch bis jetzt keine systematischen Nachforschungen dieser Art ausgeführt worden sind, liegen doch betreffs des elektrischen Widerstands, der spezifischen Wärme und der Härte Beobachtungen vor, die mit gewisser Wahrscheinlichkeit auf reversible oder eingefrorene Schwankungen zurückgeführt werden können.

Bei Widerstandsmessungen an Legierungen um die Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  herum, für die, da keine Hysterese vorhanden ist,  $T_u$  und  $T_c$  zusammenfallen, fanden meine Mitarbeiter und ich<sup>1)</sup> (Abb. 7) oberhalb dieser Umwandlungstemperatur einen Buckel in der Widerstands-Temperaturkurve, der mit der Annahme erklärt werden könnte, daß der Zusatzwiderstand der Mischphasen durch

Schwankungen noch etwas erhöht werden kann. Mit derselben Annahme kann auch die Widerstandszunahme, die Wictorin<sup>6)</sup> (Abb. 4) an Au—Pt-Legierungen mit 75—85% Pt nach kurzweiligem Erhitzen im Temperaturgebiet der metastabilen Zustände gefunden hat gedeutet werden.

Bei Messungen der spezifischen Wärme haben Moser<sup>14)</sup> sowie Sykes und Wilkinson<sup>15)</sup> an der Legierung CuZn, für die ebenfalls  $T_u$  und  $T_c$  zusammenfallen, unmittelbar über der Umwandlungstemperatur einen bedeutenden mit steigender Temperatur abklingenden Zusatz zur spezifischen Wärme gefunden. Diese Anomalie hat schon durch Bethes<sup>16)</sup> modellmäßige Behandlung eine qualitative Erklärung gefunden. Es wäre aber auch von großem Interesse, den Einfluß der Schwankungen der Fernanordnung auf die spezifische Wärme in der Nähe der Umwandlungstemperatur auseinanderzusetzen zu bekommen.

Betreffs der Härte der Legierungen ist es eine allgemeine Erfahrung, daß ein Zustand großer Härte oft der mikroskopisch oder röntgenographisch feststellbaren Ausscheidung vorangeht. Man stellt sich heute allgemein vor, daß diese Zustände einer hochdispersen Ausscheidung entsprechen. Es entsteht aber von unserem Gesichtspunkt aus die interessante Frage, ob vielleicht schon die eingefrorenen Schwankungen eine wesentliche Härtesteigerung mitführen können.

§ 8. *Bemerkungen über andere Möglichkeiten zur Erklärung der Unterkühlung.* Es wurde in der Einleitung schon erwähnt, daß die hier weiter entwickelte Hypothese der thermodynamischen Metastabilität als Erklärung der Unterkühlung nicht allgemein anerkannt worden ist, und daß verschiedene Hypothesen anderer Art in der Diskussion hervorgehoben worden sind. Wir wollen diese kurz erwähnen und einige Bemerkungen hinzufügen.

Bragg und Williams meinten in ihrer ersten Arbeit<sup>7)</sup> auf diesem Gebiet, die Hysterese der Ordnungsumwandlungen als bloße Trägheitserscheinungen wegen des langsamen Platzwechsels erklären zu können, und Becker hat in seiner ersten Arbeit<sup>10)</sup> über die Ausscheidung ebenfalls den Platzwechselschwierigkeiten die ausschlaggebende Rolle zugeteilt. Wie ich<sup>13)</sup> schon früher hervorgehoben habe, stehen aber die experimentellen Befunde entscheidend einer allgemeinen Zurückführung der Hysterese auf Platzwechselschwierigkeiten entgegen. Die Temperaturgebiete, wo der Platzwechsel stattfindet, lassen sich leicht feststellen, und die Hysterese erscheint in vielen Fällen bei viel höheren Temperaturen, wo der Platzwechsel als sehr lebhaft angenommen werden muß. Es scheint auch, als ob an dieser Erklärung nicht mehr festgehalten werden sollte.



Eine andere Hypothese ist die, daß die ersten Kerne der Ausscheidung oder Einordnung Spannungen im Material hervorrufen sollten, die die Umwandlung hindern. Diese Hypothese wurde zuerst von meinen Mitarbeitern und mir 1928<sup>1)</sup> als Alternativ zu der Hypothese der thermodynamischen Metastabilität angeführt. Wir haben sie aber später für diese aufgegeben, und ich kann der von Bragg und Williams<sup>2)</sup> (S. 553) begründeten Auffassung beistimmen, daß die inneren Spannungen nicht die wesentliche Ursache der in gewissen Fällen beobachteten großen Unterkühlung sein kann.

Theoretische Behandlungen der Unterkühlung bei der Ausscheidung, die mit der meinigen und miteinander gewisse Züge gemeinsam haben, sind schon vor einigen Jahren von Konobejewski<sup>11)</sup> und ganz neulich von Becker<sup>12)</sup> veröffentlicht worden. Einer der Unterschiede zwischen meiner Behandlung und dieser früheren ist der, daß ich betreffs dem Bau der ersten Kerne von möglichst allgemeinen Annahmen ausgegangen bin, um dann durch Vergleich mit der Erfahrung eine Orientierung über diesen Bau zu erhalten, während Konobejewski und Becker von mehr bestimmten Ansätzen über die Natur der Grenze zwischen reversiblen und irreversiblen Schwankungen, und somit über die Struktur der ersten stabilen Kerne ausgegangen sind. Es liegt schon in der Natur dieser Ansätze, daß in ihren Theorien die Zerfallsgeschwindigkeit einer homogenen Legierung mit gegebener Konzentration und Temperatur kurz gesagt durch ihre Lage im Zustandsdiagramme im Verhältnis zu der äußeren Grenzkurve des stabilen Zweiphasengebietes geregelt sein soll. Im Gegensatz hierzu zeigen meine Ausführungen und die empirischen Erfahrungen Wictorins darauf hin, daß die Lage im Zustandsdiagramme im Verhältnis zu der inneren, durch die Inflexion der Isothermen der freien Energie gegebenen Grenzkurve der in Wirklichkeit für die Zerfallsgeschwindigkeit maßgebende Faktor sein dürfte.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, muß endlich auch hervorgehoben werden, daß unsere theoretischen Ausführungen nur einen, und zwar den einfachsten der Vorgänge behandeln, die auf die Zerfallsgeschwindigkeit der homogenen Phasen Einfluß haben können, nämlich die Bildung von Kernen durch Schwankungen im Innern der Kristallkörner. Daneben spielen bekanntlich in vielen Fällen die bevorzugte Kernbildung an Korngrenzen und Störstellen oder die Wachstumsgeschwindigkeit der schon gebildeten Kerne eine überwiegende Rolle. Die meisten Zerfallsvorgänge dürften durch die Zusammenwirkung dieser Vorgänge kompliziert sein.

Die hier behandelten Vorgänge dürften um so mehr überwiegen, je lebhafter der Platzwechsel der Atome ist, d. h. je höher die Temperatur, und je weniger die Ausscheidung fortgeschritten ist. Die Erfahrungen an den Au-Pt-Legierungen zeigen aber schon, daß nur die Meßergebnisse für die höheren Temperaturen über 700°C zum Vergleich mit einer einfachen Theorie, wie die vorliegende, benützt werden können. Auch hier wäre es richtiger, statt der Halbwertszeiten, die Ausgangsgeschwindigkeit der Ausscheidung heranzuziehen. Es liegen aber noch keine guten Bestimmungen dieser Größe vor.

Zum Schluß habe ich den Herren Professoren D. Enskog und W. Gordon für wertvolle Diskussionen der hier berührten Fragen zu danken.

#### Literaturverzeichnis

- 1) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **86**. S. 291. 1928.
- 2) C. H. Johansson u. O. Hagsten, Ann. d. Phys. [5] **28**. S. 520. 1937.
- 3) G. Borelius, Ann. d. Phys. [5] **20**. S. 57. 1934.
- 4) G. Borelius, Ann. d. Phys. [5] **28**. S. 507. 1937.
- 5) C. H. Johansson, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen **11**. S. 241. 1937.
- 6) C. G. Wietorin, Ann. d. Phys. [5] **33**. S. 509. 1938.
- 7) W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. **145**. S. 699. 1934.
- 8) W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. **152**. S. 540. 1935.
- 9) N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London **49**. Sonderheft S. 108. 1937.
- 10) R. Becker, Ztschr. f. Metallkunde **29**. S. 245. 1937.
- 11) S. Konobejewski, Ztschr. f. physik. Chemie **171**. S. 25. 1934.
- 12) R. Becker, Ann. d. Phys. [5] **32**. S. 128. 1938.
- 13) G. Borelius, Proc. Phys. Soc. London **49**. Sonderheft S. 77. 1937.
- 14) H. Moser, Phys. Ztschr. **37**. S. 737. 1936.
- 15) C. Sykes u. H. Wilkinson, J. Inst. Metals **61**. (1937) (Advanced copy).
- 16) H. Bethe, Proc. Roy. Soc. **150**. S. 552. 1935.

Stockholm, Tekniska Högskolans Fysiska Institut, Juli 1938.

(Eingegangen 22. Juli 1938)

**Untersuchungen über die Sondenmeßmethode  
im Kohlebogen bei Atmosphärendruck**

**Von Conrad von Fragstein und Martin Arndt**

(Mit 16 Abbildungen)

§ 1. Einleitung

Die Sondenmethode zur Untersuchung von Gasentladungen besteht darin, daß man einen Leiter in die Entladung einführt und Spannung und Strom dieses Leiters gegen eine der Elektroden mißt. Aus diesen Messungen lassen sich dann gewisse Schlüsse auf die die Entladung bestimmenden Größen ziehen (Potential, Elektronentemperatur usw.). Diese Methode hat vor anderen den Vorzug, daß sie am ehesten gestattet, die Untersuchung auf einen bestimmten Punkt der Entladung zu lokalisieren. Sie hat dagegen den Nachteil (etwa gegenüber optischen Methoden), nicht rückwirkungsfrei zu sein. Diese Rückwirkung muß also vor allem diskutiert werden.

Die Brauchbarkeit der Sondenmethode zur Untersuchung von Niederdruckentladungen ist erwiesen durch die grundlegenden Untersuchungen von Langmuir<sup>1)</sup>. Will man etwa das Potential der Entladung an einem bestimmten Punkt messen, so kommt man, wie Langmuir gezeigt hat, zu einem falschen Wert, wenn man eine gegen die Elektroden isolierte Sonde an diesen Punkt bringt und das Potential, das sie durch Aufladung mit Ladungsträgern erhält, mißt. Man muß vielmehr mit einer stromführenden Sonde arbeiten, indem man diese über eine geeignete Spannungsquelle mit einer Elektrode verbindet. Der von der Sonde aus der Entladung aufgenommene Strom, der „Sondenstrom“, ist abhängig von der Größe der angelegten Spannung. Diese Abhängigkeit wird durch eine charakteristische Funktion oder Kurve dargestellt, die man als Sondencharakteristik bezeichnet. Aus dieser Charakteristik läßt sich dann nicht nur das Potential der Entladung an dem betreffenden Punkte, das sogenannte „Raumpotential“, ermitteln, sondern auch noch eine Reihe anderer Größen wie Elektronentemperatur und Trägerkonzentration.

---

1) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. 27. S. 449, 538, 616, 762, 810. 1924.

Es ist indessen nicht möglich, diese Methode unverändert auf Entladungen bei hohen Drucken zu übertragen: zum ersten hat die Langmuirsche Theorie als notwendige Voraussetzung die Annahme, daß die Dicke der sich um die Sonde ausbildenden Raumladungszone klein ist gegenüber der mittleren, freien Weglänge der Elektronen. Diese Bedingung ist nur bei Niederdruckentladungen, nicht aber bei Hochdruckentladungen erfüllt. Deswegen ist die Gültigkeit der unveränderten Langmuirschen Theorie bei Entladungen unter hohem Druck (Atmosphärendruck) schon aus diesem Grund in Frage gestellt. — Zweitens ergeben sich Schwierigkeiten bezüglich der Messung: in der zu untersuchenden Hochdruckbogenentladung ist die Gas-temperatur so hoch, daß man die Sonde nicht mehr stationär in die Entladung einführen kann, ohne daß sie sofort zerstört wird. Man vermeidet das, indem man nach Nottingham<sup>1)</sup> die Sonde mit hinreichender Geschwindigkeit durch den Bogen hindurchführt, zweckmäßig in einer zur Achse der Entladung senkrechten Ebene. Wählt man eine Zylindersonde, die länger ist als der Bogendurchmesser, so bestreicht man damit einen zylindrischen Abschnitt des Bogens. Bei diesem Verfahren tritt der Sondenstrom als kurzzeitiger Stromstoß auf. Man kann ihn daher nur messen mit einem Instrument bekannter oder verschwindender Trägheit, also etwa einem ballistischen Galvanometer oder einem Oszillographen. Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde ein Schleifenoszillograph, Fabrikat Siemens-Halske, benutzt. — Drittens stört die Einbringung bzw. das Durchschlagen der Sonde die Hochdruckentladung in viel einschneidenderer Weise als die Niederdruckentladung. Die besondere Art der Störung muß also genau untersucht und in Rechnung gestellt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Einfluß vorwiegend studiert. Die Abänderung der Langmuirschen Theorie für die Bedingungen der Hochdruckentladung muß dabei zunächst nur Programmpunkt bleiben, da die große Zahl der Elementarprozesse und das Fehlen von Symmetriebedingungen um die Sonde eine exakte theoretische Formulierung sehr erschweren.

## § 2. Apparatur

Die Apparatur bestand aus der Bogenlampe, dem Sondenbewegungsmechanismus und der Meßeinrichtung (Schleifenoszillograph und elektrische Meßinstrumente). Die Bogenlampe wurde so konstruiert, daß der Bogen vertikal brannte, um eine Deformation des Bogens durch Luftströmungen möglichst auszuschalten. Im Augenblick des Einschaltens des Bogenstromes wurden die Elektroden durch einen Magneten auf konstanten Abstand auseinander gezogen. Es gelang so, die Einbrennzeit des Bogens gut zu definieren und konstant zu

1) W. B. Nottingham, Journ. of the Franklin Institute 206. S. 43. 1928.

halten. Die Elektroden und die zwischen ihnen befindliche Sonde wurden mit Hilfe einer kleinen Projektionseinrichtung auf einen Schirm mit Skala vergrößert abgebildet, um den Abstand der Elektroden voneinander und von der Sonde (gemessen in Richtung der Bogenachse) genau bestimmen zu können. Die Sonde mit ihrem Halter war um eine vertikale Achse schwenkbar. Die drahtförmige Sonde selbst lag dabei horizontal. Die Drehachse war über eine magnetisch betätigte Kupplung mit einem ruhig laufenden Motor verbunden, dessen Geschwindigkeit sich in hinreichend weiten Grenzen regeln ließ. Die Kupplung ließ sich wahlweise durch einen besonderen Kontakt oder den Auslöseschalter des Oszillographen betätigen, um bei konstant laufendem Motor die Sonde zu einem beliebigen Zeitpunkt durch den Bogen führen zu können. Der Sondenhalter war außerdem durch eine Feinverstellung parallel zur Bogenachse verschiebbar, da an verschiedenen Stellen des Bogens gemessen werden sollte. Als Sonden dienten im allgemeinen Platindrähte verschiedener Dicke; sie waren einzeln oder zu mehreren nebeneinander an einem Bügel aus anderem Material befestigt. Die Mehrfachsonden ermöglichten Vergleichsaufnahmen bei genau gleichem Zustand des Bogens. Um den Einfluß der Temperatur bestimmen zu können, wurden einige Sonden so eingerichtet, daß sie elektrisch geheizt werden konnten.

### § 3. Meßmethode

Die Messungen wurden an einem frei brennenden Kohlebogen von 4 mm Länge gemacht. Die Elektroden waren beide Homogenkohlen von 5 mm Durchmesser, Fabrikat Siemens Plania A. Die Kathode befand sich oben. Der Bogen brannte mit 4,8 Amp. und etwa 60 Volt. Die Spannung der speisenden Akkumulatorenatterie betrug etwa 120 Volt. Zum Vergleich mehrerer Einzelmessungen wurde auf gleichen Strom unmittelbar vor der Sondendurchführung eingestellt, da sich dieses Kriterium als das schärfste zur Reproduzierung eines bestimmten Zustandes des Bogens erwies. Als Sonden wurden Drähte von 2 cm Länge, in der Dicke von 0,05—0,6 mm Durchmesser verwendet, meist von 0,3 mm Durchmesser. Als Material diente im allgemeinen Platin. Einige Messungen wurden auch mit Iridium- und Wolframsonden gemacht. Bei der Wahl des Materials sind zwei Gesichtspunkte maßgebend. Erstens muß es wegen der hohen Temperatur des Bogens schwer schmelzbar sein. Zweitens muß es wegen der Anwesenheit des Luftsauerstoffs auch im Glühzustande chemisch widerstandsfähig sein. Wolfram genügt zwar der ersten Forderung weitestgehend (Schmelzpunkt 3300°), nicht aber der zweiten. Bei stärkerer Erhitzung verändert sich durch Oxydation die Oberfläche und schließlich auch die Dicke des Drahtes. Aus dem gleichen Grunde mußte auch Kohle ausscheiden. Iridium erfüllt beide Bedingungen gut (Schmelzpunkt 2400°), läßt sich aber leider nur schlecht bearbeiten. Es war nur als ungleichmäßiger Walzdraht von etwa 0,5 mm Durchmesser zu erhalten. So blieb als bestgeeignetes Material Platin übrig, das die zweite Forderung ideal,

die erste noch hinreichend erfüllt (Schmelzpunkt 1780°). Der Abstand zwischen der Achse des Bogens und der Achse, um die der Sondenhalter mit Sonde geschwenkt wurde, betrug 8 cm. Man kann den Weg der Sonde durch den Bogen (über einen Winkel von etwa 6°), mit hinreichender Genauigkeit als geradlinig annehmen. Die Tourenzahl des bewegenden Motors war so regelbar, daß sich die lineare Geschwindigkeit der Sonde in den Grenzen von 10—80 cm/sec verändern ließ. Im allgemeinen wurde eine mittlere Geschwindigkeit verwendet. Bramhall<sup>1)</sup> gibt 13 cm/sec an, Nottingham<sup>2)</sup> 60 cm/sec; es geht jedoch aus der letztgenannten Arbeit nicht hervor, ob *nur* diese Geschwindigkeit benutzt wurde. Es ist für die Auswertung der Messungen wesentlich, die Bogenlänge genau zu kennen und sie außerdem bei Vergleichsmessungen genau gleich zu halten, und zwar beides im Augenblick der Sondendurchführung. Diese Forderungen sind wegen des Abbrandes der Kohle nicht streng zu erfüllen. Um sie aber hinreichend genau befriedigen zu können, hat man zwei Möglichkeiten: entweder man führt die Sonde unmittelbar nach dem Zünden des Bogens hindurch; dann kann man mit dem vor dem Zünden eingestellten Wert auch noch als Elektrodenabstand während der Durchführung rechnen. Dieses Verfahren scheint für den Metallbogen gut brauchbar zu sein<sup>3)</sup>. Der Kohlebogen aber ist in diesem Zustand, also kurz nach dem Zünden, so instabil, daß die gemessenen Sondenstromwerte um 100% und mehr streuen. Man muß also den Bogen erst eine Zeitlang einbrennen lassen, bis sich ein Gleichgewichtszustand hergestellt hat. Etwa 8 Sekunden erwiesen sich als günstigste Zeit. — Bei wesentlich kürzeren Zeiten ist der Bogenstrom noch im Ansteigen, bei längeren geht er infolge der Bogenverlängerung durch Abbrand der Elektroden wieder zurück.

Nach 8 Sekunden ist schon ein merklicher Abbrand vorhanden (etwa 0,15 mm). Man kann aber den Elektrodenabstand genügend genau bestimmen, wenn man den Bogen unmittelbar nach der Sondendurchführung löscht und dann den Elektrodenabstand mißt. Um mehrere Messungen einander zuordnen zu können, muß man noch den Abbrand während der Einbrennzeit kennen und diese konstant halten, um dem in der Anfangseinstellung der Elektroden Rechnung tragen zu können. Dieses Verfahren wurde hier angewendet. Als Spannungsquelle für das Sondenpotential diente anfänglich eine Trockenbatterie. Es zeigte sich aber bald, daß deren innerer Widerstand, namentlich nach einigem Lagern, viel zu hoch war, um einwand-

1) E. H. Bramhall, Phil. Mag. XIII. S. 682. 1932.

2) W. B. Nottingham, a. a. O.

3) E. H. Bramhall, a. a. O.

freie Messungen zu ermöglichen. Deshalb wurde die Sondenspannung später aus einem Potentiometer entnommen, das an der den Bogen speisenden Batterie lag, endlich aus einer zellenweise abgreifbaren, getrennten Akkumulatorenbatterie, die für höhere Spannungen mit dem Potentiometer kombiniert wurde, da aus der Batterie nur 40 Volt zur Verfügung standen. Die Schaltung ist in Abb. 1 skizziert.

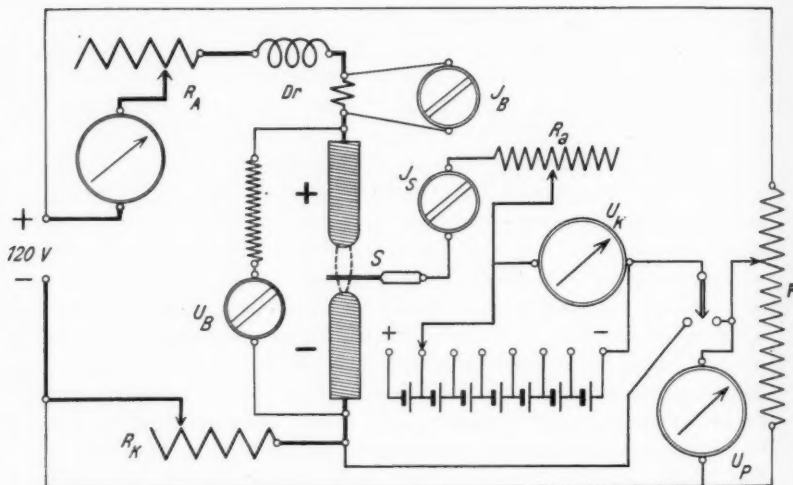


Abb. 1. Schaltanordnung

Man erkennt links den stark gezeichneten Bogenstromkreis. Der Strom geht von der Batterie 120 Volt über ein Amperemeter und den regelbaren Vorschaltwiderstand  $R_A$ , die Stabilisierungsdrössel  $D_r$  und den Shunt der Stromschleife  $I_B$  zur Anode; von der Kathode über einen zweiten Vorschaltwiderstand (vgl. dazu § 4) zurück zur Batterie. Parallel zum Bogen liegt die Spannungmeßschleife mit ihrem Vorschaltwiderstand. Andererseits geht der Sondenstrom von der Sonde  $S$  über die Meßschleife  $I_S$ , den regelbaren Widerstand  $R_a$  und die abgreifbare Sondenspannungsbatterie (deren Spannung durch das Voltmeter  $U_K$  gemessen wird) zu dem rechts befindlichen Umschalter, über diesen entweder direkt zur Kathode (Schalterstellung links) oder über das Potentiometer  $P$ , mit dem Voltmeter  $U_P$  zur Bogenbatterie.

Einige Beispiele von Sondenstromkurven, die während der Durchführung der Sonde durch den Bogen aufgezeichnet wurden, sind in Abb. 2a—c dargestellt.

Die Gründe für das Zustandekommen der verschiedenen Typen der Sondenstromkurven werden in § 4 besprochen. Jeder Momentanwert des Sondenstromes ist einem bestimmten Punkt der Zeitachse und damit einer bestimmten Stellung der Sonde zum Bogen zugeordnet. Der Sondenstrom beginnt bei  $A$ ,



wenn die Sonde in den Bogen eintritt, durchläuft ein Maximum<sup>1)</sup>, das etwa dann erreicht wird, wenn die Sonde die Bogenachse schneidet, und hört bei  $E$  auf, wenn die Sonde den Bogen verläßt. Die Veränderung des Sondenstromes während des Durchganges ist nicht allein durch die Veränderung der Eintauchtiefe zu erklären, sondern auch noch durch die Inhomogenität des Bogens über seinen Querschnitt bedingt. Will man aus einzelnen Meßpunkten bei verschiedenen Sondenspannungen die Charakteristik gewinnen, so muß man Sondenstromwerte wählen, die stets der gleichen Lage der Sonde zum

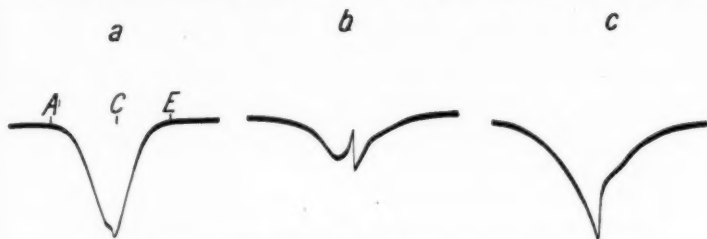


Abb. 2. Verschiedene Typen von Sondenstromoszillogrammen

Bogen entsprechen, also bei einem bestimmten Punkt der Zeitachse, etwa in festem Abstand von dem Augenblick des Eintauchens der Sonde. Da aber bei der steilen Form der Kurve eine kleine Ungenauigkeit der Abszisse eine erhebliche Änderung des Stromwertes zur Folge hat, und da außerdem der Eintauchpunkt nicht scharf markiert ist, so ist es besser, sich auf das spitze Maximum zu beziehen oder dieses selbst zu wählen. Durch Auswertung des Oszillogramms in dieser Weise erhält man dann das „Raumpotential“<sup>2)</sup> in einem bestimmten Punkt der Bogenachse. Verschiebt man bei dieser Art der Zuordnung die Sonde längs des Bogens, so mißt man damit den Potentialverlauf entlang der Bogenachse. Bei einer anderen Zuordnung würde man entsprechend entlang einer achsenparallelen Linie messen.

Bei der Kurvenform  $c$  bereitet die Zuordnung in der angegebenen Weise keine Schwierigkeit, wohl aber bei  $b$ , wo zwei im allgemeinen verschiedene Maxima auftreten. Es zeigt sich aber, daß es hier ausreicht, immer etwa den Stromwert des größten Maximums für die Aufzeichnung der Charakteristik zu benutzen.

Die Lage der Bogenelektroden und der Sonde ließ sich mit Hilfe der in § 2 erwähnten Projektionseinrichtung auf etwa 0,01–0,02 mm genau bestimmen. Mit der gleichen Genauigkeit ließ sich die Lage der Sonde und der Kathode bei den einzelnen Messungen konstant halten. Als Ort der Kathode wurde dabei stets der höchste Punkt ihrer schwach konvexen Oberfläche gemessen. Die Anode brennt nicht so regelmäßig ab, sondern zu einer in der Mitte leicht vertieften Fläche, die meist mehr oder weniger schief zur Bogenachse steht. Die anfangs recht große Unregelmäßigkeit ließ sich durch geeignete Vor-

1) Da der Sondenstrom ein Elektronenstrom ist, ist er in den reproduzierten Oszillogrammen (Abb. 2, 3, 4 u. 9) immer nach unten aufgetragen.

2) Wir bezeichnen mit Vorbehalt, wie es in den bisherigen Untersuchungen geschah, den Potentialwert am Knick der Sondencharakteristik als „Raumpotential“ und setzen ihn der Unsicherheit wegen in Anführungsstriche.

behandlung der Anode (Abfeilen nach jeder Messung) so weit einschränken, daß es gelang, die Schwankung der Bogenlänge in der Größe von etwa 1% zu halten. Es zeigte sich, daß der Sondenstrom wesentlich nur von dem Abstand Sonde-Kathode abhängt. Die Werte des Sondenstromes selbst streuen, je nach der verwendeten Anordnung um 2–5% der jeweiligen Stromgröße. Diese Streuung ist in der Hauptsache bedingt durch die Störung des Bogens beim Sondendurchgang. Diese Störung kann um Beträge bis zu 50% schwanken. Es gelang aber, durch eine Drossel im Bogenkreis diese Schwankung der Störung auf höchstens 10% zu beschränken. Das bedeutet dann, bezogen auf den gesamten Bogenstrom, nur etwa 2%, da die Gesamtstörung höchstens 20% des Bogenstromes ausmacht. (Mißt man ohne Drossel, was für einige Fälle notwendig ist, so muß man auch die Störung untersuchen und ihrer Schwankung in jedem einzelnen Falle durch eine Korrektur des Sondenstromes Rechnung tragen).

Im folgenden ist eine Übersicht über sämtliche gemessenen Größen sowie über die Art der Messung gegeben:

1. Abstand: Sondenachse-Kathode ( $d_K$ ) } (gemessen an der Projektions-
2. Abstand: Sondenachse-Anode ( $d_A$ ) } schirmskala).
3. Sondendurchmesser ( $2r_s$ ) (mit Mikrometerschraube).
4. Heizstromstärke in Ampere ( $I_H$ ).
5. Bogenstrom in Ampere ( $I_B$ ) (Wert vor der Sondendurchführung).
6. Bogenstrom in Ampere ( $I_B$ ) (Momentanwert und Störung mit dem Oszillographen).
7. Bogenspannung in Volt ( $E_B$ ) (Momentanwert mit dem Oszillographen).
8. Sondenstrom in Milliampere ( $I_s$ ) (Momentanwert mit dem Oszillographen).
9. Sondenpotential gegen Kathode in Volt ( $U_s$ ) (mit Voltmeter).
10. Sondendurchführungsgeschwindigkeit in cm/sec ( $v_s$ ).
11. Papierablaufgeschwindigkeit des Oszillographen in cm/sec ( $v_p$ ) (Tachometer oder Zeitschreiber).

Aus  $v_s$ ,  $v_p$  und der Bogenstromkurve ist der Bogenquerschnitt an der betreffenden Stelle zu ermitteln.

12. Endlich wurde noch die Spannung der den Bogen speisenden Batterie (etwa 120 Volt) dauernd kontrolliert, um so den Bogenstrom möglichst konstant zu halten.

#### § 4. Störung des Bogens und Kühlzone um die Sonde

Nach der Langmuirschen Theorie wird die Abhängigkeit des Sondenstromes von der Sondendicke, wenn die Sonde negativ gegenüber dem Raumpotential ist, ausgedrückt durch die Beziehung:

$$J_s = i_d \cdot F \cdot \varepsilon^{-\frac{eV}{kT}} = i_d \cdot l \cdot 2\pi r \cdot \varepsilon^{-\frac{eV}{kT}}.$$

Dabei bedeuten:

$i_d$  = Diffusionsstromdichte der Elektronen im ungestörten Plasma,  
 $F$  = Oberfläche der Sonde,  $l$  = Sondenlänge,  $r$  = Sondenradius,  
 $\varepsilon$  = Basis der nat. Logarithmen,

- $k$  = Boltzmannsche Konstante,  
 $V$  = Potential der Sonde gegenüber Plasma,  
 $e$  = elektrische Elementarladung,  
 $T$  = Temperatur der Elektronen.

Hält man die Lage der Sonde zum Bogen und das Sondenpotential konstant, d. h.  $l$  und  $V$ , so müßte der Sondenstrom direkt proportional zur Sondendicke sein. Die Messung des Sondenstroms in Abhängigkeit von der Sondendicke unter sonst gleichen Verhältnissen (gleiches Sondenpotential, gleiche Sondengeschwindigkeit) führt aber gerade zu dem entgegengesetzten Ergebnis: Der Sondenstrom wird

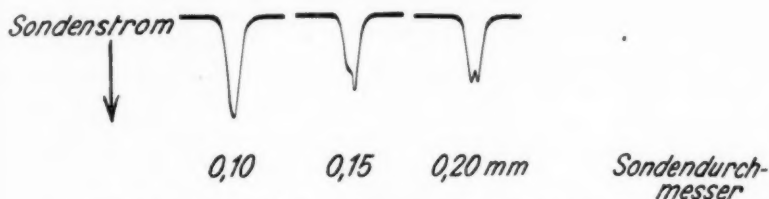


Abb. 3. Abnahme des Sondenstromes mit der Sondendicke

mit zunehmender Sondendicke kleiner. Dieser Umstand zeigt deutlich, daß die Bedingungen, denen eine Sonde in einem Hochdruckbogen unterworfen ist, völlig verschieden sind von denen einer in eine Niederdruckentladung eintauchenden Sonde. Als Erklärung für dieses abweichende Verhalten kommt vor allem eine Möglichkeit in Frage: Der Einfluß des Wärmeentzuges durch die Sonde. Die dickeren Sonden kühlen den Bogen stärker als die dünnen. Infolgedessen geht auch der von der Sonde aufgenommene Strom mit Vergrößerung des Sondenradius zurück, da sowohl die Trägerkonzentration als auch vor allem die mittlere, freie Weglänge in der Umgebung der Sonde verkleinert wird. Diese Kühlwirkung muß so stark sein, daß sie den normalerweise zu erwartenden Anstieg des Sondenstromes mit Vergrößerung der Sondenoberfläche völlig überdeckt. Diesen normalen Verlauf würde man wahrscheinlich erhalten, wenn man die Sondenströme bei verschiedenen Sondenradien aber bei gleicher Sondentemperatur vergleichen würde. Man müßte zu diesem Zweck die dünnen Sonden rascher durch den Bogen bewegen als die dicken. Da sich aber die Sondentemperaturen im Bogen nur mit einer gewissen Annäherung bestimmen ließen, und da andererseits die Sondenströme auf eine Temperaturveränderung der Sonde sehr empfindlich reagieren, so kann vorläufig kein verlässliches Material für diese Frage beigebracht werden. Erschwerend für

einen solchen Vergleich wäre auch noch der Umstand, daß die Störung im Fall der dicken Sonden größer ist und man daher immer in einem etwas anderen Bogenzustand messen würde.

Die durch die Sonde verursachte Störung wird in zwei Richtungen zu suchen sein: Erstens wird von der Sonde aus der Entladung Strom aufgenommen, und es werden damit Ladungsträger entzogen, was sich unmittelbar in der Strom- und Spannungsänderung an der Entladungsstrecke auswirkt. Zum zweiten wird das Einbringen der Sonde in die Entladung eine starke Kühlwirkung haben,

was sich indirekt im Trägerhaushalt der positiven Säule z. B. durch Verschlechterung der Ionisierungsbedingungen und durch Verkleinerung der mittleren, freien Weglänge bemerkbar machen wird. Zur Untersuchung der Störung ist man zunächst angewiesen auf die Beobachtung der Spannungs- und Bogenstromänderung. Es wurden daher immer neben dem Sondenstrom auch Bogenstrom und Bogenstromspannung oszillographisch registriert.

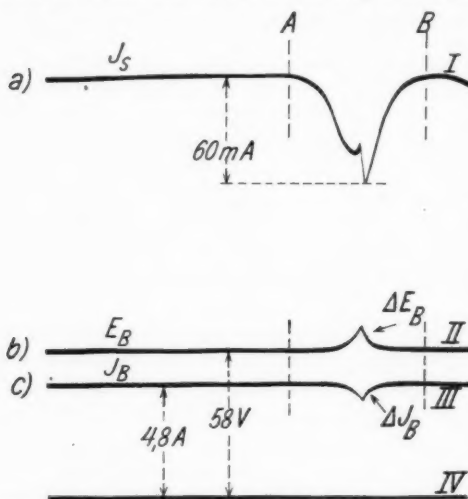


Abb. 4. Bogenstörung bei Sondendurchführung.

a) Sondenstrom, b) Bogenstromspannung,  
c) Bogenstrom

phisch registriert. Abb. 4 zeigt ein solches Oszillogramm. In dem Zeitraum zwischen A und B geht die Sonde durch den Bogen und nimmt den durch die oberste Kurve gekennzeichneten Elektronenstrom auf. Außerhalb dieses Bereiches ist die Schleife I natürlich stromlos. Die Schleifen II und III zeigen außerhalb AB die Spannung ( $E_B$ ) bzw. den Strom ( $I_B$ ) des Bogens vor und nach der Messung an. (Die Linie IV dient als Nullmarke für  $E_B$  und  $I_B$ ). Zwischen A und B zeigen die Schleifen II und III die Rückwirkung der Sonde auf den Bogen an. Man bemerkt zunächst den durch die negative Charakteristik des Bogens bedingten Verlauf: Der Strom sinkt, die Spannung steigt. Ferner ist der Rückgang des Bogenstromes weit größer als der gemessene Entzug

durch die Sonde. Der Sondenstrom war selten größer als 100 mA, die Abnahme der Bogenstromstärke bewegte sich aber im allgemeinen zwischen 400—800 mA. Hierin drückt sich wieder aus, daß der Trägerentzug nicht die einzige und wichtigste Ursache der Störung ist.

Die am Bogen auftretende Spannungsänderung ist nicht direkt ein Maß für die Störung, sondern zeigt eher an, in welcher Weise der Bogen auf den primären Eingriff des Trägerentzuges, sei er direkt durch die Stromaufnahme der Sonde oder indirekt durch die Abkühlung des Bogens verursacht, reagiert. Das ist aber wesentlich abhängig von der Größe des Stabilisierungswiderstandes des Bogens und der antreibenden Klemmenspannung. Der stationäre Arbeitspunkt einer Bogenentladung (Abb. 5) ist gegeben durch den Schnittpunkt  $S$  der Widerstandsgeraden und der statischen Charakteristik. Wenn eine Störung dieser stabilen Brennbedingungen stattfindet, verursacht etwa durch einen stärkeren Trägerentzug, dann sinkt die Stromstärke und die Spannung am Bogen steigt derart an, daß sich der Arbeitspunkt auf der Widerstandsgeraden nach  $S'$  verschiebt. Die Steilheit der Widerstandsgeraden, d. h. die Größe des Stabilisierungswiderstandes bedingt den Betrag der Spannungsänderung. Man kann daher nicht ohne weiteres die Größe der Spannungsänderung als Maß für die Bogenstörung betrachten, da bei gleichem Trägerentzug ein größerer Stabilisierungswiderstand eine größere Spannungsstörung verursacht.

Wenn man allerdings bei konstant gehaltenem Stabilisierungswiderstand die Größe der Störung variiert, wie wir es durch Veränderung der Sondendicke getan haben, dann gibt die entsprechende Spannungsänderung tatsächlich ein Bild von der Störungszunahme. In Abb. 6a ist der Zusammenhang zwischen Störspannung und Sondendicke dargestellt. Abb. 6b zeigt die darauf bezüglichen Oszillogramme.

Die Behauptung, daß die durch die Sonde hervorgerufene Störung im wesentlichen eine Kühlwirkung ist, wird gestützt durch

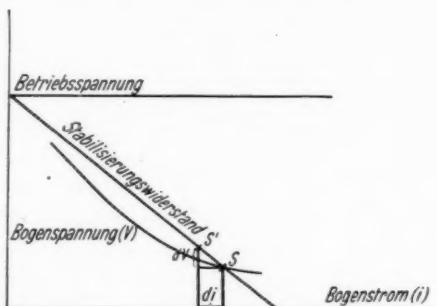


Abb. 5. Spannungs- und Stromänderung bei Bogenstörung (schematisch)

folgende Tatsache: Die Größe der Störspannung, die wir mit gewissen Einschränkungen als Maß für die Störung ansehen können, ist in der in Abb. 6a dargestellten Weise von der Sondendicke abhängig. Sie ist aber nahezu unabhängig von dem an die Sonde gelegten Potential und damit von der Größe des Sondenstromes.

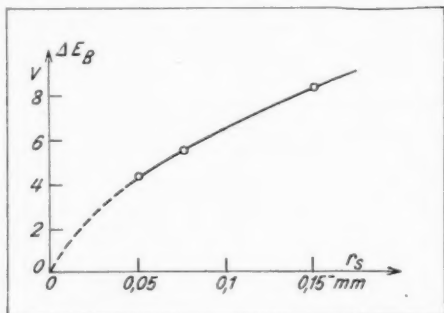


Abb. 6a. Spannungsstörung  
in Abhängigkeit vom Sondenradius

Erst wenn die aufgenommenen Sondenströme beträchtlich werden, macht sich dies in einer geringfügigen Zunahme der Spannungsänderung bemerkbar.

Um den Zusammenhang zwischen der Bogenstromstörung und der Spannungsstörung zu untersuchen, wurden die beiden Größen unter Verwendung einer Widerstandskondensatoran-

ordnung mit größerer Genauigkeit aufgeschrieben: Bei der Anordnung, die dem Oszillogramm in Abb. 4 zugrunde liegt, wird durch die Schleife III der ganze Bogenstrom gemessen. Die zu messende Störung,

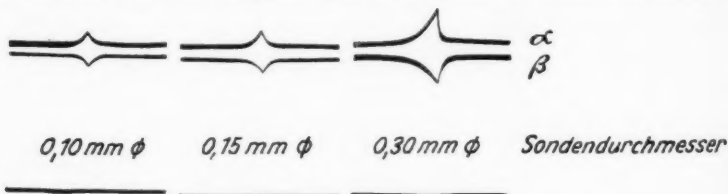


Abb. 6b. Störungsoszillogramme.  
a) Bogenstörung, β) Bogenstrom

auf die es allein ankommt, beträgt nur etwa 10—20% des Gesamtstroms. Da aber der Shunt für den ganzen Bogenstrom bemessen werden muß, so ist natürlich die Meßgenauigkeit für die Störung nicht ausreichend. Eine genauere Messung ist möglich, wenn man den Störungsanteil von dem Gleichstrom trennt. In Abb. 7a ist die angewandte Schaltung skizziert. Der Ohmsche Widerstand in der Abbildung stellt den Widerstand der Strom- bzw. Spannungsschleife dar. Die Schaltung mußte so bemessen sein, daß der Wechselstromwiderstand des Kondensators für das ganze in dem Störimpuls ent-

haltene Frequenzspektrum klein war gegenüber dem in Serie geschalteten Ohmschen Widerstand (Schleifenwiderstand). Aus der Breite des Störimpulses ergab sich eine Grundfrequenz  $f_u \approx 100$  Hz. Es gelangten Kapazitäten von  $10000 \mu\text{F}$  zur Anwendung (Elektrolytblocks). Ihr Wechselwiderstand für  $f_u$  von  $\sim \frac{1}{6} \Omega$  war klein

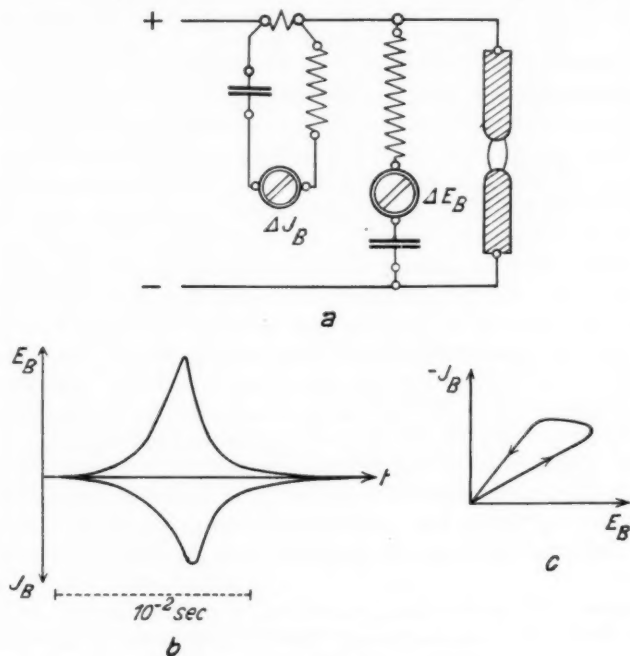


Abb. 7.

- a) Schaltanordnung zur Untersuchung der Bogenstörung
- b) zeitlicher Verlauf von Spannungs- und Bogenstromstörung
- c) Zusammenhang zwischen Spannungs- und Stromstörung

gegenüber dem Schleifenwiderstand. Mit dieser Anordnung ließ sich die Meßgenauigkeit auf etwa das 5fache steigern. Das Analoge gilt für die Messung von  $\Delta E_B$ . Ordnet man nun Strom und Spannungswerte der Störung in jedem Zeitpunkt einander zu, so ergibt sich die in Abb. 7c dargestellte Schleife, die deutlich die Hysterese des Bogens erkennen läßt. Liegt im Bogenstromkreis noch eine Drossel, was im allgemeinen zur Erreichung einer genügenden Stabilität der Anordnung notwendig war, so wird die resultierende Stromspannungsschleife weiter geöffnet. Abb. 7b gibt



die Spannungs- und Stromänderung, die durch die Sonde hervorgerufen wird, in Abhängigkeit von der Zeit wieder.

Die Wärmeverluste des Bogens lassen sich in einfacher Weise aus der Temperaturerhöhung der Sonde berechnen. In welcher Weise die Temperaturen der in dem Bogen befindlichen Sonde gemessen wurden, wird an späterer Stelle auseinandergesetzt werden (§ 6). Die der Sonde sekundlich zugeführte Energie in Watt ist gegeben durch den Ausdruck  $\Delta U = \frac{Cr_s^2 n l c \cdot s \Delta T}{\Delta t}$ , wobei  $C$  das elektrische

Wärmeäquivalent,  $r_s$  den Sondenradius,  $l$  die Sondenlänge,  $c$  die spezifische Wärme und  $s$  die Dichte von Platin,  $\Delta t$  die Verweilzeit der Sonde im Bogen und  $\Delta T$  die Temperaturerhöhung bedeuten. Wenn man unter  $\Delta t$  speziell die Dauer der eigentlichen Störung, also des wesentlichen Energieentzugs versteht, wird der Wert der durch die Sonde dem Bogen entzogenen Leistung etwa um den Faktor 2—3 größer, da die Dauer der eigentlichen Störung (vgl. Abb. 4) nur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  der Verweilzeit der Sonde im Bogen ausmacht. Es ergibt sich somit für eine Sonde der Dicke von 0,3 mm und der Durchführungsgeschwindigkeit von 32 cm/sec ein mittlerer sekundlicher Energieentzug aus dem Bogen von etwa 8 Watt bzw. ein solcher von 16—24 Watt während der Dauer der eigentlichen Störung, wenn sich die Sonde im Bogenkern befindet. Wenn man bedenkt, daß die Gesamtleistung des Bogens nur 250 Watt beträgt, sieht man, in welcher empfindlicher Weise der Bogen durch die Sonde gestört wird. Schon diese einfache Abschätzung zeigt also, daß in der Umgebung der Sonde das Bogengas ganz beträchtlich abgekühlt werden muß und daß man daher auf keinen Fall mit denjenigen Verhältnissen rechnen kann, die nach der Langmuirschen Theorie in der Umgebung von Sonden bei Niederdruckentladungen auftreten. Die Existenz einer Kühlzone ist von Mason<sup>1)</sup> experimentell nachgewiesen worden, der den Bogen, während sich die Sonde in ihm befand, photographierte. Auf seinen Aufnahmen ist deutlich in dem leuchtenden Bogengas um die Sonde herum eine dunkle Zone zu erkennen, deren Dicke er im Projektionsbild ausmessen konnte. In dieser Zone muß also die Temperatur bedeutend tiefer sein als in dem ungestörten Teil des Bogens, da in ihr keine wesentliche Ionisation stattfindet.

Dieser Wärmeverlust des Bogens läßt sich noch auf eine andere Weise veranschaulichen. Die in der Säule des Bogens umgesetzte Leistung wird im Falle eines frei brennenden Bogens größtenteils an die umgebenden kälteren Luftschichten, im Falle eines ab-

1) R. C. Mason, Phys. Rev. 51. S. 28. 1937.

geschlossenen Bogens an die Glaswandung abgegeben. Wenn wir unter „Wand“ allgemein die Berührungsfläche zwischen Entladungssäule und Umgebung verstehen wollen, dann kann man die Größe der Wand als ein ungefähres Maß für die Größe der von der Säule abgegebenen Energie betrachten. Man kann sich nun die thermische Störwirkung der Sonde vorstellen als eine Vergrößerung der Wand. Und zwar ist diese zusätzliche Wand nicht durch die Oberfläche der Sonde gegeben, sondern durch die Oberfläche der Kühlzone, die den Störmechanismus von dem ungestörten Plasma trennt, genau wie die „Wand“ den ungestörten Bogen von dem dunklen Mantel trennt, durch den die Energie der Säule dem Außenraum mitgeteilt wird. Man kann also vermuten, daß sich — gleiche Energiestromdichte durch die „Wand“ vorausgesetzt — die Oberfläche der Kühlzone zum Bogenmantel verhält wie die Säulenleistung zur sekundlichen Energieaufnahme der Sonde, wenn sie sich im Bogen befindet. Die Säulenleistung (abzüglich der in Kathodenfall und Anodenfall umgesetzten Leistung, die bei unserer Betrachtung nicht ins Spiel kommt) betrug 83 Watt. Für den Leistungsentzug durch die Sonde setzten wir den Wert von 24 Watt, den die Sonde im Bogenkern verursacht. Die Länge des Bogens betrug 4 mm, der Durchmesser schätzungsweise 5 mm, damit ergab sich bei Anwendung der ausinandergesetzten Betrachtung für den Radius der Kühlzone ein Wert von 0,57 mm. Wenn wir damit einen Wert von  $r = 0,4 - 0,56$  mm vergleichen, den Mason unter ähnlichen Versuchsbedingungen (0,25 mm starke Kupfersonde an Stelle der von uns verwendeten 0,3 mm starken Platinsonde) photographisch erhalten hat, so sieht man eine befriedigende Übereinstimmung.

Die primäre Störung durch die Sonde ist also eine thermische. Das Bogengas wird gekühlt und damit die Ladungsträgerdichte an der gestörten Stelle im Bogen herabgesetzt. Das hat eine lokale Heraufsetzung der Säulenfeldstärke zur Folge. Es ist nun die Frage, ob sich diese Verschiedenheit in den Feldstärken im gestörten und ungestörten Teil der Säule infolge der guten Leitfähigkeit des Plasmas rasch genug, d. h. während der Verweilzeit der Sonde im Bogen, ausgleicht oder nicht. Wir haben im folgenden einen raschen Ausgleich für wahrscheinlich gehalten und deshalb mit einer über die Länge der Säule konstanten Feldstärkenerhöhung während der Störung gerechnet. Selbstverständlich ist dies aber noch ein Punkt, der gründlich untersucht werden muß. Immerhin gestattet diese Annahme, ein auffälliges Verhalten der Sondenstromoszillogramme zu erklären. Je nach der Art der Schaltung des Sondenkreises zeigen die Oszillogramme ein ganz verschiedenartiges Aussehen. An

der Abb. 2b fällt die merkwürdige Aufspaltung in zwei Maxima, bzw. Einbuchtung an Stelle eines einzigen Maximums auf.

Einen Hinweis auf die Erklärung findet man, wenn man den Sondenstrom mit der Spannungsstörung in Beziehung setzt. Es zeigt sich nämlich, daß die Einsenkung immer genau mit dem Maximum der Störung zusammenfällt. Dazu kommen noch folgende Tatsachen: 1. Liegt der Vorschaltwiderstand des Bogens an der Anode (d. h. zwischen der Anode und dem +-Pol der Batterie, so daß die Kathode direkt mit dem --Pol verbunden ist), und ist der Sondenkreis nach der Kathode hin geschlossen (Schaltschema Abb. 8a), so ist die Einbuchtung der Sondenstromkurve um so größer, in je größerem Abstand von der Kathode man die Sonde durchführt, am größten also in Anodennähe. 2. Liegt der Vorschaltwiderstand vor der Kathode (Abb. 8b) und ist der Sondenkreis wiederum nach dem --Pol der bogenspeisenden Batterie geschlossen, so tritt überhaupt keine Einbuchtung der Sondenstromkurve auf, sondern stets eine einzige scharfe Spitze. Diese Verhältnisse werden durch folgende Annahme über den Zustand des Bogens erklärt, der in Abb. 8 schematisch dargestellt ist. Auf der Abszisse sind die Länge des Bogens und der Abstand der Sonde von der Kathode aufgetragen, auf der Ordinate die Spannungen gegen den --Pol der Bogenbatterie. Dann wird durch die Kurve *KCDA* grob schematisch der Verlauf des Potentials entlang der Achse des ungestörten Bogens angegeben, bestehend aus Kathodenfall *KC*, positiver Säule *CD*, die hier als von konstanter Feldstärke angesehen wird, und Anodenfall *DA*. Die Kathode hat das Potential 0, die Anode  $U_A$  = etwa 60 Volt. Die Spannungsdifferenz von der Anode bis zum +-Pol der Batterie ( $120 - 60 = 60$  Volt) wird am Bogenvorschaltwiderstand vernichtet. Am Ort *P* (mit dem Abstand  $d_K$  von der Kathode befindet sich die Sonde *S* auf dem Potential  $U_S$ . Diese sei z. B. positiver als das Raumpotential  $U_P$  des Bogens an der Stelle *P* angenommen. Es wird also von der Sonde ein Elektronenstrom bestimmter Größe aufgenommen. Nun wird aber der Bogen durch das Eintauchen der Sonde gestört, und zwar um so mehr, je mehr sich die Sonde der Bogenachse nähert; die Spannung am Bogen wird vergrößert. Da das Potential der Kathode festliegt, so muß sich die ganze Störung als Erhöhung des Anodenpotentials auswirken, nämlich von  $U_A$  auf  $U'_A$  (etwa 10 Volt). Entsprechend wird der Spannungsabfall am Vorschaltwiderstand kleiner. Wie sich diese Potentialverschiebung dabei auf die Länge des Bogens verteilt, ist noch unbekannt. Wir nehmen versuchsweise an, daß die Größe von Kathoden- und Anodenfall unverändert bleiben und sich die ganze Spannungsstörung gleichmäßig auf die ganze positive Säule verteilt. Damit erhält man den in Abb. 8a durch die gestrichenen Buchstaben gekennzeichneten Verlauf *KCD'A'*. An der Stelle des Bogens, wo sich die Sonde befindet, wird dann das

Raumpotential um den Betrag  $\Delta E_B \cdot \frac{d_K}{d_K + d_A}$  gehoben, also von  $U_P$  auf  $U'_P$ .

Damit wird die Spannungsdifferenz gegen die Sonde  $U_S - U_P$  und damit auch der Sondenstrom verkleinert. Dem normalen Verlauf: Anwachsen des Sondenstromes nach der Bogenachse hin, wirkt also die Störung, die ebenfalls nach der Bogenachse hin wächst, entgegen. Ist die Störung groß genug, so wird sie schließlich überwiegen, so daß an Stelle der Spitze der Sondenstromkurve eine Einbuchtung auftritt. Man muß danach zweierlei erwarten: 1. Die Einbuchtung muß mit der Dicke der Sonde zunehmen, da dann die Störung zunimmt. 2. Die Einbuchtung muß bei der beschriebenen Schaltung verschwinden,

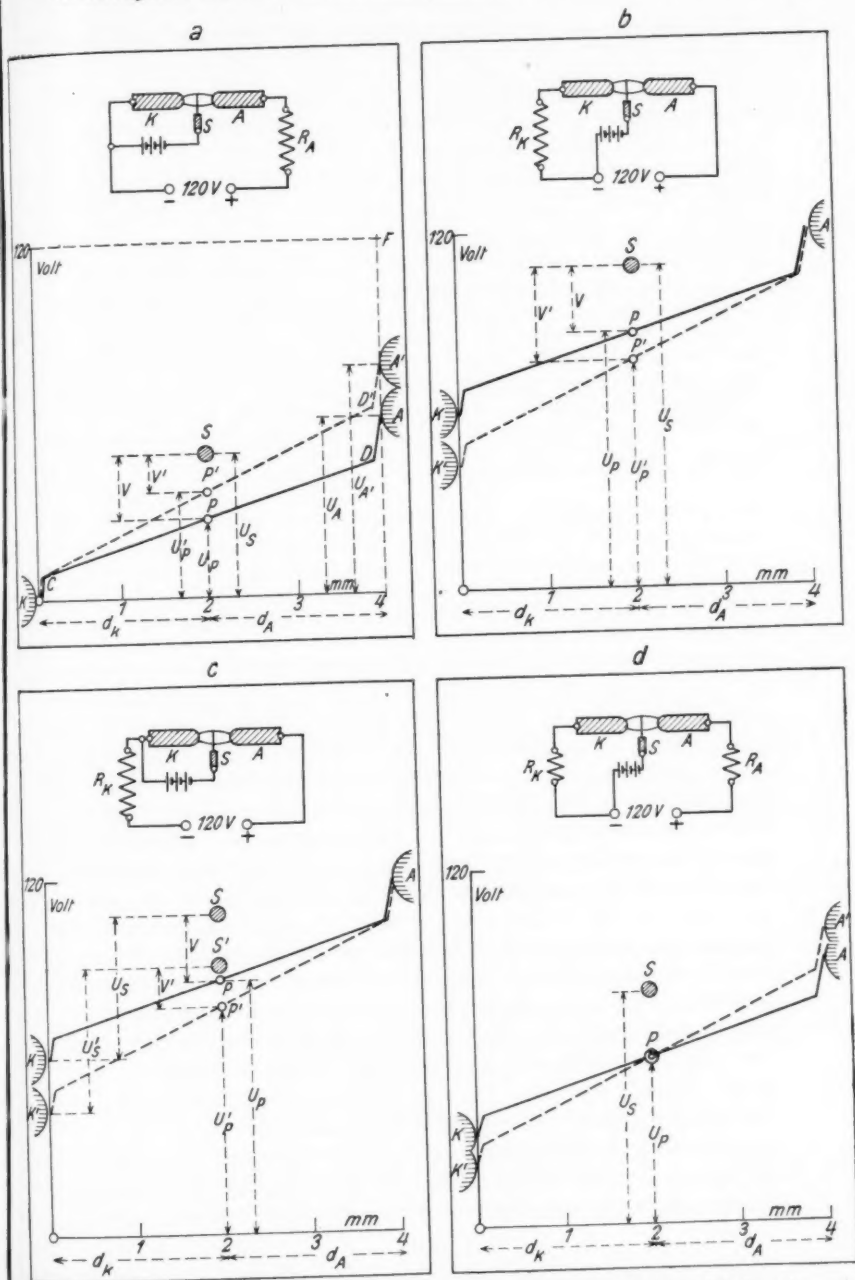


Abb. 8. Potentialverschiebung infolge der Bogenstörung (Einfluß der Schaltung)

wenn man in unmittelbarer Nähe der Kathode mißt. Nach der Anode hin muß sie aber zunehmen und in unmittelbarer Nähe der Anode dem Gesamtbetrag der Störung entsprechen. Beide Vermutungen bestätigten sich experimentell.

Diesen Zusammenhang kann man durch eine Veränderung der Schaltung noch mehr sichern. Legt man den Bogenvorschaltwiderstand an die Kathodenseite, so bleibt bei einer Störung jetzt das Anodenpotential fest und das der Kathode verschiebt sich nach unten. Liegt außerdem das Sondenpotential fest gegen den  $-$ -Pol der Bogenbatterie (Abb. 8b), so wird durch die Störung die Differenz  $U_s - U_p$  größer, also auch der Sondenstrom. Die Störung wirkt hier in gleichem Sinne wie der normale Verlauf, so daß keine Einbuchtung der Sondenstromkurve auftreten kann, sondern eine Verschärfung der Spitze. Auch dies tritt ein, wie ein Vergleich der beiden Kurven Abb. 2b, c zeigt. Sie sind unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen, nur liegt bei b der Vorschaltwiderstand vor der Anode, bei c vor der Kathode. Endlich kann man noch den Vorschaltwiderstand wieder vor die Kathode schalten, das Sondenpotential aber jetzt nicht gegen die Bogenbatterie, sondern gegen die Kathode festlegen [indem man die Sondenspannung einer Batterie entnimmt, deren negativer Pol mit der Kathode verbunden ist (Abb. 8c)]. Dann sinkt bei der SONDENDURCH-

führung zwar auch das Raumpotential um den Betrag  $\Delta E_B \frac{d_K}{d_K + d_A}$  in P, aber gleichzeitig sinkt das Sondenpotential um den ganzen Wert  $\Delta E_B$ . Es resultiert also auch hier wieder eine Gegenwirkung und damit eine Einbuchtung des Sondenstromoszillogramms. Auch hier ist wie bei der Schaltung in Abb. 8a die Einbuchtung an der Kathode am kleinsten, da sich hier Sonden- und Raumpotential zwar am stärksten, aber um nahezu denselben Betrag verschieben; an der Anode ist sie am größten, denn das Sondenpotential sinkt auch hier um den ganzen Störungsbetrag, das Anodenpotential bleibt aber fest.

Auf Grund der geschilderten Verhältnisse ist es möglich, eine Methode aufzubauen, um den Einfluß der Bogenstörung auf den Sondenstrom zu kompensieren (Abb. 8d). Man legt das Potential der Sonde fest gegen den  $-$ -Pol der Bogenbatterie und verteilt den gesamten Bogenvorschaltwiderstand auf die Kathoden- und Anodenseite! Dann wird gleichzeitig das Kathodenpotential nach unten und das Anodenpotential nach oben verschoben. An einem bestimmten Punkt der Säule muß danach das Raumpotential (gegen den  $-$ -Pol der Batterie) fest bleiben, wie groß auch die Gesamtstörung des Bogens gemacht wird. Es findet also gewissermaßen eine Drehung der Potentialkurve um diesen Punkt statt. Durch verschiedene Verteilung des Widerstandes auf Anoden- und Kathodenseite kann man diesen Punkt verschieben und es immer so einrichten, daß er mit dem Ort der Sonde zusammenfällt. Dann sind Sonden- und Raumpotential von der Störung unabhängig und man mißt das Potential des ungestörten Bogens an dieser Stelle.

Einige Versuche zeigten, daß sich ein Punkt erreichen läßt, bei dem diese Kompensation erfüllt ist. Zu jeder Lage der Sonde im Bogen, charakterisiert durch einen bestimmten Abstand von den

Elektroden, gehört eine bestimmte Verteilung des Vorschaltwiderstandes vor Kathoden- und Anodenseite. Und zwar müßte unter der Annahme einer gleichmäßigen Feldstärkenerhöhung in der Säule die Kompensation dann eintreten, wenn sich die Widerstände vor der Kathoden- bzw. Anodenseite zueinander verhalten wie die entsprechenden Entfernungen der Sonde von der Kathode bzw. der Anode. Der Versuch zeigt, daß diese Kompensation an einer anderen als der erwarteten Stelle eintritt, ein Zeichen dafür, daß die Voraussetzung einer gleichmäßigen Feldstärkenerhöhung nicht genügend erfüllt ist. Die angegebene Erklärung für das Zustandekommen

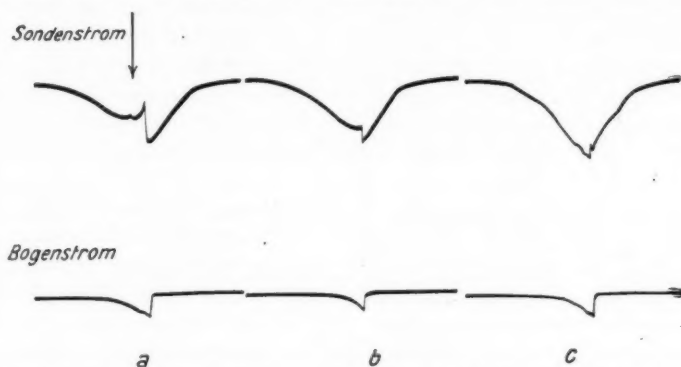


Abb. 9. Verhinderung der Potentialänderung in der Umgebung der Sonde durch Kompensationsschaltung

der verschiedenen Typen von Sondenstromkurven bleibt davon unberührt. Es bietet sich sogar die Möglichkeit, aus der Abweichung von dem zu erwartenden Wert des Kompensationspunktes, nachträglich die versuchsweise zugrunde gelegte Feldstärkenerhöhung zu korrigieren und Aufschluß über die tatsächlichen Feldstärkenveränderungen in der Säule zu erhalten.

Abb. 9 zeigt 3 Oszillogramme, bei denen in Kompensationsschaltung die Verteilung der Widerstände vor Kathode und Anode des Bogens so verändert wurde, daß von a) nach b) fortschreitend eine Annäherung an den Kompensationspunkt erreicht wurde. Dementsprechend geht auch die Einbuchtung der Sondenstromkurve zurück.

#### § 5. Der Einfluß des Widerstandes im Sondenkreis

Abb. 10 zeigt eine Schar von Sondercharakteristiken, deren Aufnahmebedingungen sich nur dadurch unterscheiden, daß bei jeder ein anderer Widerstand  $R_A$  im Sondenkreis lag. Man erkennt

bei allen Kurven gut die erwartete charakteristische Form, bei allen auch den das „Raumpotential“ kennzeichnenden Knick, der bei mittleren Widerständen am besten ausgeprägt ist.

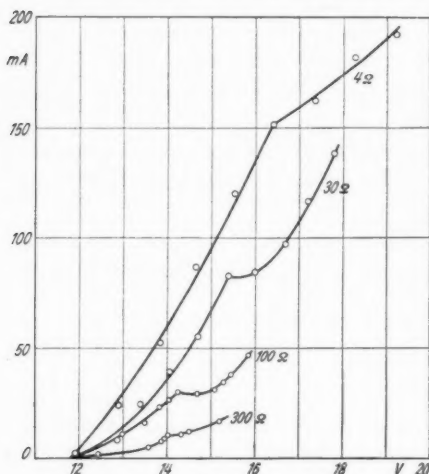


Abb. 10. Widerstandsabhängigkeit der Sondencharakteristiken

Man sieht, daß die durch die Knicke in den einzelnen Kurven gekennzeichneten „Raumpotentiale“ beträchtlich voneinander ab-

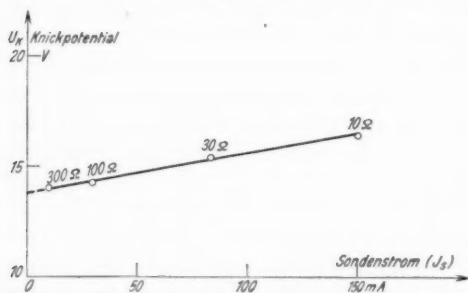


Abb. 11. Potentialverschiebung in der Umgebung der Sonde als Folge des Trägerertrages

Die Kurven verlaufen bei um so niedrigeren Stromwerten, je höher  $R_A$  ist. Sie schneiden alle im gleichen Punkt die Abszisse. Auf der Abszisse sind die momentanen Spannungswerte der Sonde aufgetragen. Sie wurden dadurch erhalten, daß die vor der Messung an der Sondenspannungsbatterie eingestellten Spannungswerte um denjenigen Betrag korrigiert wurden, der sich durch den Spannungsabfall an dem im Sondenkreis liegenden Ohmschen Widerstand bei der jeweiligen Größe des Sondenstromes ergibt.

Man sieht, daß die durch die Knicke in den einzelnen Kurven gekennzeichneten „Raumpotentiale“ beträchtlich voneinander abweichen, und zwar so, daß, bei kleinstem Widerstand, also höchstem Sondenstrom, auch der höchste Potentialwert gemessen wurde. Die verschiedenen „Raumpotentiale“ sind in Abb. 11 noch einmal besonders als Funktion des jeweils am Knickpunkt fließenden Sondenstromes aufgetragen.

Man erkennt hier noch deutlicher das Ansteigen der „Raumpotentialwerte“ mit dem Sondenstrom. Um also das Raumpotential bei möglichst wenig gestörtem Bogen zu messen, muß man bestrebt sein, den Sondenstrom klein zu halten,



was man durch einen genügend großen Widerstand im Sondenkreis erreichen kann.

In den Langmuirschen Formeln<sup>1)</sup> für die Abhängigkeit des Sondenstromes von dem an die Sonde gelegenen Potential ist kein Einfluß eines Widerstandes vorgesehen; der Sondenstrom hängt in Niederdruckentladungen, in denen bekanntlich die Langmuirsche Theorie uneingeschränkte Gültigkeit hat, nur von der Potentialdifferenz zwischen Sonde und umgebendem Plasma ab, konstante Sondendicke vorausgesetzt. In unserem Fall einer Hochdruckentladung zeigt sich aber eine deutliche Abhängigkeit der Sondenströme von dem Widerstand im Sondenkreis. Dieses abweichende Verhalten läßt sich als Folge eines mehr oder minder starken Trägerentzuges verstehen. Wenn das Anwachsen des Sondenstromes durch die Stauwirkung eines großen Widerstandes im Sondenkreis rasch gebremst wird, bildet sich schon bei kleineren Sondenstromstärken ein stationärer Zustand aus, während bei kleineren Widerständen im Sondenkreis der Entzug rascher anwachsen kann. Die Umgebung befindet sich demnach je nach der Größe des Entzuges immer in einem etwas anderen Zustand. Bei kleinen Widerständen findet ein großer Entzug statt. Infolgedessen wird das mittlere Potential in der Sondenumgebung um so positiver, je größer der Entzug ist. Zwei Punkte auf zwei verschiedenen Charakteristiken, die zum gleichen Sondenpotential gehören, bezeichnen zwei etwas verschiedene Potentiale in der Umgebung der Sonde, und zwar gehört zu demjenigen Punkt mit dem größeren Sondenstrom auch das positivere „Raumpotential“. Wenn wir die Knickpunkte zunächst einmal unbedenklich mit dem Raumpotential, also etwa dem mittleren Potential in der unmittelbaren Umgebung der Sonde identifizieren, sieht man, wie sich ganz in dem besprochenen Sinne bei wachsendem Entzug die Raumpotentiale nach höheren Werten verschieben. Die verschiedenen Sondencharakteristiken schneiden sich an genau dem gleichen Punkt der Abszisse, da bei verschwindendem Entzug natürlich auch alle Unterschiede zwischen den Sondencharakteristiken fortfallen. Die Existenz einer solchen Sondenkurvenschar mit dem Widerstand als Parameter zeigt wiederum die Verschiedenheit der Verhältnisse im Hochdruckbogen und in der Niederdruckentladung. In der Niederdruckentladung bildet sich eine Raumladungszone aus, die das Sondenfeld nach außen abschirmt. Der Trägerdurchtritt durch die Grenzfläche zwischen Raumladungszone und Plasma ist allein durch Diffusion bestimmt. In Hochdruck-

1) J. Langmuir, a. a. O.

entladungen ist von einer solchen Abschirmung des Sondenfeldes nicht die Rede, sondern das Feld hat einen gewissen Durchgriff in den „ungestörten“ Bogen. Die Trägernachlieferung erfolgt nicht mehr durch reine Diffusion, sondern die schwachen, von der Sonde herrührenden Felder wirken entscheidend mit und bedingen je nach der besonderen Art der Feldverteilung immer verschiedene Sondencharakteristiken.

#### § 6. Die Abhängigkeit der Sondencharakteristik von der Temperatur der Sonde

Um die thermische Störung des Bogens zu verkleinern, wurden die Sonden so ausgebildet, daß sie elektrisch geheizt werden konnten. Es gelang zwar nicht, durch diese Heizung der Sonden die Störung von Bogenstrom- und Bogenspannung merklich zu beeinflussen. Hingegen erwies sich der Einfluß der Heizung, d. h. der jeweiligen Temperatur auf die Sondencharakteristik als beträchtlich.

Zur Untersuchung dieses Einflusses wurden Doppelsonden benutzt; d. h. zwei gleiche Sonden waren im Abstand von etwa 12 mm an einem gemeinsamen Kupferbügel befestigt, in der Art, daß eine von ihnen sich elektrisch heizen ließ. Der Abstand der Sonden war so bemessen, daß die Zeit zwischen dem Durchgang der einen und der anderen ausreichte, um den Bogen den ungestörten Zustand wieder annehmen zu lassen.

Die Bestimmung der Sondentemperatur wird durch zwei Umstände sehr erschwert: 1. Die zeitliche Änderung der Temperatur während des Durchgangs der Sonde durch den Bogen erfolgt sehr schnell.

2. Das Temperaturgefälle längs der Sonde ist sehr stark. Aus dem ersten Grunde scheiden alle optischen Methoden praktisch aus. Auf elektrischem Wege könnte man die Sondentemperatur durch eine oszillographische Widerstandsmessung ermitteln. Man würde dann tatsächlich den gewünschten Momentanwert erhalten. Dem steht aber das große Temperaturgefälle längs der Sonde entgegen. Man würde nur einen Mittelwert messen, aus dem man nichts über die wirkliche Temperatur an der Durchführungsstelle entnehmen könnte. Unter Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurde ein Verfahren gewählt, das zwar auf den ersten Blick etwas roh erscheint, aber doch zu brauchbaren Resultaten geführt hat. Es wurde die Temperaturerhöhung durch die elektrische Heizung und die durch Aufheizung im Bogen gesondert bestimmt, die wirkliche Temperatur durch Addition der beiden Teilbeträge gefunden. Die tatsächliche Temperatur  $T$  der Sonde im Bogen setzt sich also aus

der Ausgangstemperatur  $T_0$ , der Temperaturerhöhung durch die Heizung  $\Delta T_1$  und der Temperaturerhöhung infolge des Durchschlagens durch den Bogen  $\Delta T_2$  zusammen.

$$T = T_0 + \Delta T_1 + \Delta T_2.$$

Der Heizstrom wurde so einreguliert, daß die Sonde in der Mitte (an der Stelle, wo sie die Bogenachse schneidet) eben in schwache Rotglut kommt. Für einen schwarzen Körper ist dieser Punkt durch eine Temperatur von etwa  $530^\circ\text{C}$  gekennzeichnet. Für Platin wird die entsprechende Temperatur<sup>1)</sup> etwas höher liegen. Die Temperaturen für kleinere Heizströme wurde nach der Beziehung

$$\Delta T_1 = c_1 \cdot J^2 \cdot R$$

( $\Delta T$  = Temperaturerhöhung,  $J$  = Heizstromstärke,  
 $R$  = Sondenwiderstand)

interpoliert, wobei die Konstante  $c_1$  aus dem obigen Fixpunkt berechnet wurde. Die Anwendung dieser Gleichung dürfte genügend genaue Resultate liefern, da die Strahlung bei diesen Temperaturen noch keine wesentliche Rolle spielt. Für höhere Ströme wurde dieser Zusammenhang bis etwa  $700^\circ$  extrapoliert. Die Aufheizung der Sonde im Bogen wurde proportional der Verweilzeit, also umgekehrt proportional der Sondendurchführungsgeschwindigkeit gesetzt, da die Temperatur der Sonde gegenüber der Bogentemperatur als klein zu bezeichnen ist, so daß sich die Temperaturdifferenz zwischen Sonde und Bogengas während des Durchschlagens nur wenig ändert.

$$\Delta T_2 = c_2 \cdot \Delta t.$$

$\Delta T_2$  bedeutet die Erwärmung der Sonde,  $\Delta t$  die Verweilzeit im Bogen. Zur Ermittlung der Konstanten  $c_2$  diente als Fixpunkt die Schmelztemperatur von Platin. Die Messung geschah so, daß die Durchführungsgeschwindigkeit einer Sonde bestimmter Dicke in möglichst kleinen Stufen allmählich vermindert wurde, so lange, bis die Sonde an einem Punkte eben schmolz. Dann hat ihre Temperatur an diesem heißesten Punkt, da wo sie die Bogenachse schneidet, offenbar eben den Schmelzpunkt überschritten, also bei Platin etwa  $1780^\circ$  erreicht. Damit hat man nun für jede Durchführungsgeschwindigkeit die Kenntnis der zugehörigen Temperatur. Auf diese Weise wurden Sonden verschiedener Dicke untersucht. Abb. 12 gibt die Abhängigkeit der Temperaturerhöhung der Sonde durch den Bogen von der Sondendicke bei konstanter Durchführungsgeschwindigkeit an ( $v = 40 \text{ cm/sec}$ ).

1) Es sind immer Celsiusstemperaturen gemeint.

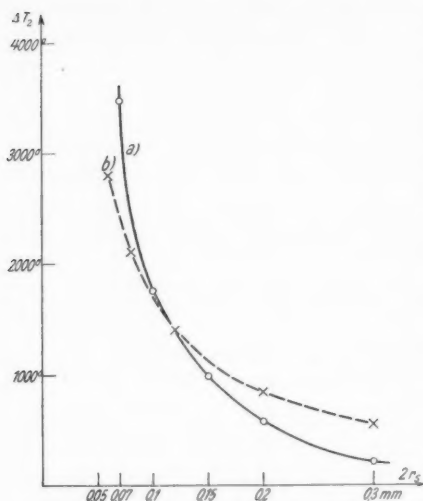


Abb. 12. Sondentemperatur als Funktion der Sondendicke ( $2r_s$ ).

a) experimentell, b) theoretisch

d. h. also, daß der Zusammenhang zwischen Sondentemperatur und Sondendicke durch eine gleichseitige Hyperbel mit den Koordinatenachsen als Asymptoten gegeben ist, was mit dem Experiment recht gut übereinstimmt.

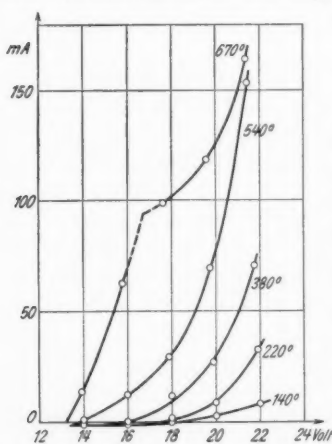


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der Sondencharakteristiken

Die Art der Abhängigkeit wird etwa durch eine gleichseitige Hyperbel mit den Koordinatenachsen als Asymptoten wiedergegeben (punktierte Kurve), was auf folgende Weise verständlich wird. Die Temperaturerhöhung der Sonden bei konstanter Durchführungsgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Sondenoberfläche und indirekt proportional zum Sondenvolumen

$$\Delta T_2 = \text{const} \cdot \frac{2r_s \cdot \pi \cdot l}{r_s^2 \cdot \pi \cdot l} \\ = \text{const} \cdot \frac{1}{r_s}$$

( $\Delta T$  = Temperaturerhöhung,  $r_s$  = Sondenradius,  $l$  = Sondenlänge)

Die maximale Temperatur tritt allerdings nicht auf, wenn die Sonde gerade die Bogenachse schneidet, sondern sicher etwas später wegen der Wärmeträgheit der Sonde, und weil ja auch die Teile des Bogens außerhalb der Achse immer noch heißer sind als die Sonde. Die tatsächlichen Temperaturen, die die Sonde im Augenblick des maximalen Sondenstromes hat, dürften also etwas unter derjenigen liegen, die auf die angegebene Weise bestimmt wurden.

In Abb. 13 ist eine Schar von Stromspannungscharakteristiken

einer 0,3 mm starken Platinsonde dargestellt. Der Parameter der Kurvenschar ist die Sondentemperatur, die durch die elektrische Heizung von 140—670° variiert wurde. 140° ist dabei diejenige Temperatur, die die Sonde bei der benutzten Durchführungs-geschwindigkeit ohne zusätzliche Heizung allein durch die Aufheizung im Bogen erhält. Der bei einem bestimmten Sondenpotential aufgenommene Strom wächst bei einer Temperaturerhöhung um nur einige Hundert Grad auf ein Vielfaches seines Betrages an. Das „Nullstrompotential“, dasjenige Potential, bei dem der Sondenstrom den Wert Null hat, rückt bei Temperaturniedrigung nach höheren Potentialwerten. (Das Potential der Sonde ist um die Abszissenwerte positiv gegenüber der Kathode.) Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß bei Sondenstromerhöhung durch Verkleinerung des Widerstandes im Sondenkreis das Nullstrompotential unverändert erhalten bleibt (Abb. 10). Bei stark negativen Potentialen der Sonde gegenüber dem Raumpotential ist der Sondenstrom fast reiner Ionenstrom. In dem Gebiet oberhalb des Nullstrompotentials überwiegt völlig der Elektronenstrom. Wenn wir also in dem ersten Gebiet den Elektronenstrom, in dem zweiten den Ionenstrom vernachlässigen, so ergibt der Quotient der Sondenströme bei kalter und bei zusätzlich geheizter Sonde den Grad der Verstärkung bei Ionen-

strom  $V^+ = \frac{i_+}{i_-}$  bzw. bei Elektronenstrom  $V^- = \frac{i_-}{i_+}$ . Wenn man die Ionenstromkurve in das Gebiet des beginnenden Elektronenstromes extrapoliert, kann man auch in dem kritischen Gebiet um das Nullstrompotential herum den Anteil der Verstärkung des Ionen- und des Elektronenstromes gesondert messen. Dabei zeigt es sich, daß der Verstärkungsgrad für den Elektronenstrom um 1—2 Größenordnungen größer ist als derjenige für den Ionenstrom. In Abb. 14 sind eine Schar von Sondencharakteristiken bei variiertem Sondentemperatur und die dazugehörigen Verstärkungsfaktoren für Elektronen und Ionenstrom in Abhängigkeit vom Sondenpotential gezeichnet. Der Verstärkungsfaktor für den Ionenstrom bewegt sich zwischen  $1\frac{1}{3}$  und  $1\frac{1}{5}$ , während er für den Elektronenstrom bei 220° (bezogen auf den Elektronenstrom der ungeheizten Sonde mit einer Temperatur von 140°) den Wert von 2,5 hat. Für 380° beträgt er 8, für 540° 17 und für 670° 68. Für eine Temperaturzunahme von rund 500° (von 140—670°) beträgt der prozentuale Stromzuwachs beim Elektronenstrom etwa das 200—300fache der Ionenstromzunahme. Die Verschiebung des Nullstrompotentials legt im übrigen eine Erklärung für eine meßtechnische Schwierigkeit nahe. Es ist auffällig, daß in Abb. 13 die Charakteristiken für die

kleinen Temperaturen keinen Knick aufweisen, sondern daß ein solcher nur für die am stärksten geheizte Sonde auftritt. Das hat vermutlich folgenden Grund: Wie man aus Abb. 10 sieht, wandert der Knickpunkt nach kleineren Potentialen in dem Maße, wie die Elektronenströme kleiner werden. — Zwischen Abb. 10 und 13 besteht allerdings der Unterschied, daß in dem einen Falle die Sondenströme durch Verkleinerung des Widerstandes im Sondenkreis, in dem anderen Falle durch Heizung der Sonde vergrößert wurden. In beiden

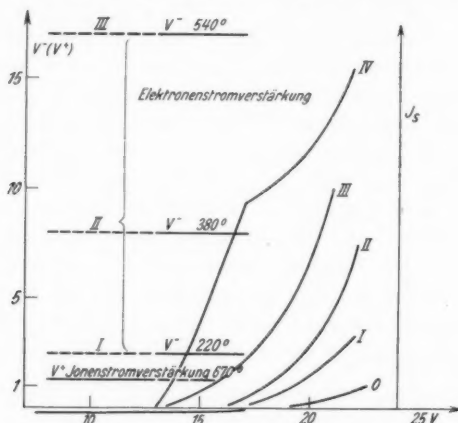


Abb. 14. Temperaturverstärkung des Sondenstromes

Fällen handelt es sich aber um Steigerung des Trägerentzuges, die sich immer als eine Potentialverschiebung der Sondenumgebung auswirken muß. — Ferner wandert nach Ausweis des Experimentes der Nullstrom nach größeren Potentialen, je niedriger die Temperatur der Sonde liegt. Es wandern also der Nullstrompunkt und der Knickpunkt in dem Maße, wie die Sondentemperatur niedriger wird auf der Charakteristik aufeinander zu, so daß also das Kurvengebiet zwischen Nullstrom- und Knickpotential schrumpft und sich dadurch immer mehr der Messung entzieht. Bei den Kurven von 220 und 140° ist es von vornherein vergeblich nach dem Knick zu suchen; denn da 16,8 Volt (die Lage des Knicks auf der oberen Kurve, Abb. 13) als obere Grenze für die Knickpunkte der darunter liegenden Kurven anzusehen ist, müssen diese Knickpunkte für die Charakteristiken von 220 und 140° bereits unterhalb der Abszissenachse liegen, also in jenem Gebiet, wo der Elektronenstrom kleiner ist als der Ionenstrom. Aber auch für die Kurven von 380 und 540° ist die Lage der Knickpunkte wahrscheinlich so ungünstig, daß sie

nicht mehr sicher zu ermitteln ist. Vielleicht liegt in dieser Richtung die Erklärung dafür, daß manche Autoren in ihren Charakteristiken gar keine Knicke erhalten, während sie von anderen deutlich gefunden werden. Es ergibt sich daher als praktische Regel für die Aufnahme einer Charakteristik in einer Hochdruckentladung, die Sonde kräftig zu heizen und andererseits durch einen genügend großen Widerstand im Sondenkreis den Entzug klein zu halten.

Eine Bemerkung muß noch gemacht werden über den Zusammenhang zwischen Sondentemperatur und Bogenstromstörung. Ursprünglich war beabsichtigt gewesen, durch die zusätzliche Sondenheizung die Bogenkühlung und damit die Strom- und Spannungsänderung des Bogens zu verkleinern. Es zeigte sich aber, daß trotz kräftiger Heizung der Sonde die Bogenstörung (in Strom und Spannung gemessen) ihren Betrag unverändert beibehielt, ja daß sogar bei besonders starker Heizung und dementsprechend großem Elektronenstrom die Bogenstromstörung (in der Bogenstromabnahme zu erkennen) etwas zunahm.

Der Einfluß der Temperaturveränderung der Sonde läßt sich also folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Temperatur der Sonde ist von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf der Charakteristik.

2. Die Temperaturen, die zu einer Steigerung des Elektronenstromes auf den 10—100fachen Wert Anlaß geben, sind verhältnismäßig niedrig (kleiner als  $700^{\circ}$ ).

3. Der zur Sonde fließende Ionenstrom wird durch Temperatursteigerung der Sonde wenig verstärkt (um 20—30%). Der zur Sonde fließende Elektronenstrom hingegen wird sehr kräftig verstärkt (auf den 10—100fachen Wert).

4. Innerhalb einer Schar von Sondencharakteristiken, die bei verschiedener Sondentemperatur, aber unter sonst gleichen Umständen aufgenommen wurden, verschiebt sich das Nullstrompotential mit steigender Sondentemperatur nach kleineren Potentialwerten, im Gegensatz zu einer Schar, bei der der Widerstand im Sondenkreis variiert, die Sondentemperatur aber konstant gehalten wurde (Abb. 10 und 13).

5. Die Größe der Bogenstrom- und -spannungsstörung ist in dem betrachteten Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur der Sonde.

Es liegt nahe, an eine Glühemission der Sonde zu denken, um das beschriebene Temperaturverhalten der Sonde zu erklären. Diese Möglichkeit scheidet erstens wegen der viel zu kleinen Temperaturen



der Sonde aus. Wichtiger ist noch ein anderer Grund. Der Verstärkungseffekt tritt in voller Stärke in dem Gebiet zwischen Raumladungspotential und Nullstrompotential auf, also bei Potentialen der Sonde, die noch negativ gegen die Umgebung sind. Die von der Sonde abgeschleuderten Glühelektronen wären also den aus dem Plasma kommenden Elektronen entgegengesetzt gerichtet und müßten daher den von der Sonde normalerweise aufgenommenen Strom verkleinern und nicht vergrößern. Eine Glühemission von positiven Ionen zur Erklärung heranzuziehen, scheitert in noch stärkerem Maße an den zu kleinen Temperaturen. Es ist durchaus möglich, daß dieses starke Anwachsen des Elektronenstromes bei Heizung der Sonde sich mit der Vergrößerung der mittleren, freien Weglänge erklärt. Es wäre auch zu verstehen, daß sich dieser Einfluß bei den im Gegenfeld andiffundierenden Elektronen bedeutend stärker bemerkbar macht als bei dem positiven Ionenstrom, der ja in dem Gebiet, wo man ihn bequem verfolgen kann, praktisch gesättigt ist. Eine genauere Untersuchung dieser Frage ist im Gange. Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß dieser Temperatureffekt auch mit der Oberflächenbeschaffenheit der Sonde zusammenhängen muß. Die Platinsonden zeigen nämlich eine deutliche Alterungserscheinung. Wenn sie genügend oft durch den Bogen geschlagen worden waren, wurde der Verstärkungseffekt immer kleiner. Durch Reinigen der Sonde mit Salzsäure oder Salpetersäure gelang es nicht, sie in den früheren Zustand wieder zurückzubringen. Zum Ziele führte allerdings eine kurzzeitige Kathodenzerstäubung, bei der die Sonde als Kathode diente. Es handelte sich also offenbar um eine hartnäckige Verunreinigung der Sondenoberfläche. In welcher Weise hier Adsorptionerscheinungen an der Oberfläche der Sonde Einfluß haben, ist noch nicht klar. Wenigstens ist bei reiner Sonde der Temperatureffekt maximal ausgeprägt. Auch hierüber sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

#### § 7. Der Längsgradient der Säule

Aus einer rechnerischen Abschätzung, die wir der Kürze halber nicht mitteilen, ergibt sich, daß der Knickpunkt der Charakteristik bei demjenigen Sondenpotential liegt, bei dem der der Kathode am nächsten liegende Punkt der Sonde das Potential seiner unmittelbaren Umgebung erreicht hat. Damit hat man allerdings noch nicht die Kenntnis desjenigen Potentials, das der betreffende Punkt im ungestörten Bogen besitzt. Denn dazu müßte man wissen, wie der Potentialverlauf in der Kühlzone um die Sonde herum ist. Trotzdem wollen wir den auf diese Weise gemessenen Potentialverlauf in der

Säule mitteilen, da er immerhin einen Aufschluß über die in der Säule herrschenden Feldstärken gibt und unter Zuhilfenahme von plausiblen Annahmen die tatsächlichen Potentialwerte zunächst wenigstens zu schätzen gestattet. Die Feldstärke in der Säule beträgt 50 Volt/cm (Abb. 15).

Kurve *a* und *b* zeigen also den Unterschied, der sich ergibt, wenn man auf den richtigen Ort im Bogen, auf den Kathoden-

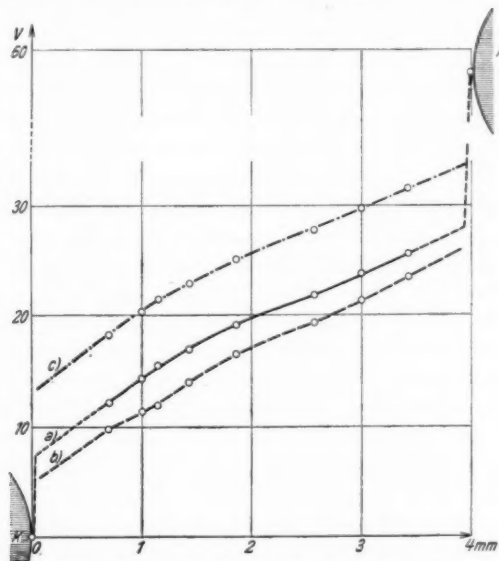


Abb. 15. Potentialverlauf im Kohlebogen

nächsten Punkt der Sonde, bezieht und nicht mehr wie bisher auf die Sondenmitte.

Der Potentialverlauf *b* gibt aber trotzdem erst die gestörten „Raumpotentialwerte“. Wenn man den im ungestörten Bogen vorhandenen Potentialverlauf erhalten will, muß man ihn noch um denjenigen Betrag korrigieren, um den sich das Raumpotential an einem bestimmten Punkt im ungestörten Bogen gegen dasjenige im gestörten Bogen unterscheidet. Wenn man an der Kurve *b* denjenigen Korrekturbetrag anbringt, den Mason<sup>1)</sup> abschätzt (etwa 8 Volt), so erhält man die Kurve *c*, die jetzt endlich, vorbehaltlich der Richtigkeit der Masonschen Schätzung, ein Bild von dem tatsächlichen Potentialverlauf im ungestörten Bogen gibt.

1) R. C. Mason, a. a. O.

In dem in Abb. 15 wiedergegebenen Potentialverlauf *a* sind die ermittelten Raumpotentialwerte in der bisher üblichen Weise dem Ort der Sondenachse zugeordnet. In der Kurve *b* sind die Raumpotentiale auf die der Kathode zugewandten Kante der Sonde bezogen, wie es tatsächlich sein muß.

Dann ergibt sich für den Kathodenfall ein Wert von etwa 13 Volt, für den Anodenfall ein solcher von 24 Volt, was mit den Masonschen Angaben leidlich übereinstimmt (Mason: Kathodenfall = 10 Volt, Anodenfall = 20 Volt).

#### § 8. Diskussion der Sondenstromcharakteristiken

Die Erfolge der Langmuirschen Sondentheorie haben vielfach dazu verführt, den Anwendungsbereich der Theorie für größer zu halten, als er tatsächlich ist. Obgleich schon in den Langmuirschen Arbeiten energisch darauf hingewiesen wurde, daß die Sondenmethode nur dann zu verlässlichen Resultaten führen kann, wenn die Dicke der sich um die Sonde ausbildenden Raumladungszone klein gegenüber der mittleren freien Weglänge der Ladungsträger ist, wurde die gleiche Methode zunächst unverändert auf Entladungen hohen Drucks übertragen, wo die genannte Bedingung keineswegs erfüllt ist. Die Modifikationen, die sich durch Einbringen einer Sonde in eine Hochdruckentladung ergeben, wurden zunächst ohne nähere Untersuchung als verhältnismäßig klein angesehen und es wurde mit der üblichen Deutung der Sondencharakteristik operiert. So ergaben sich denn bei Nottingham<sup>1)</sup> Resultate bezüglich der Potentialverteilung und Elektronentemperatur in einem normalen Kohlebogen, die wohl nicht mehr zu halten sind, nachdem die erheblichen Veränderungen, die eine Sonde in einem Hochdruckbogen hervorbringt, genauer untersucht sind.

In der Folgezeit sind von Bramhall und Myer Sondenmessungen in Hochdruckentladungen ausgeführt worden, die in gleicher Weise ohne Diskussion der durch die Sonde hervorgerufenen Störung die Sondencharakteristiken in der herkömmlichen Weise interpretieren und Resultate über Elektronentemperatur, Raumpotential und Ladungsträgerkonzentration ableiten, was ohne Berücksichtigung der Störwirkung der Sonde zu großen Fehlern führen muß. So bestimmt beispielsweise Bramhall<sup>2)</sup> aus der Elektronenstromdichte am Knickpunkt einer Charakteristik die Diffusionsstromdichte (random current density) und daraus das Verhältnis

1) W. B. Nottingham, a. a. O.

2) E. H. Bramhall, a. a. O.

Driftstromdichte  
Diffusionsstromdichte

, das maßgeblich in die Diskussion seiner Ergebnisse eingeht. Daß sich eine solche Bestimmung nicht ohne weiteres vornehmen läßt, sieht man sofort, wenn man noch einmal in Abb. 10, den Zusammenhang zwischen Widerstand und Absolutgröße des Sondenstromes im Knickpunkt betrachtet. Je nachdem, wie man den Widerstand im Sondenkreis wählt, erhält man einen anderen Wert für die Absolutgröße des Sondenstromes und damit auch für die Diffusionsstromdichte im Bogen. Und zwar weichen die Werte, die man auf diese Weise erhalten kann, leicht um den Faktor 15 voneinander ab. In derselben Weise wie die Veränderung des Widerstandes im Sondenkreis wirkt sich aber auch eine Temperaturveränderung der Sonde aus. Auch in diesem Falle lassen sich für die Absolutwerte der Sondenströme Werte erhalten, die genau so stark voneinander abweichen, obwohl die Analyse der Störung zeigt, daß der Bogen bei Temperaturvariation der Sonde keine merkliche Veränderung der Störung erfährt. Bei praktisch in gleicher Weise gestörtem Bogen mißt man völlig andere Werte für die Trägerkonzentration, die Diffusionsstromdichte und die andern Zustandsgrößen im Bogen, je nachdem wie groß der Widerstand im Sondenkreis oder die Temperatur der Sonde ist. Demgegenüber ergibt sich die Notwendigkeit, bevor man aus der Sondenstromcharakteristik eingehende Schlüsse auf die Zustandsgrößen im Bogen zieht, die Störung noch weiter zu untersuchen. Das augenblickliche Bild läßt sich etwa in der folgenden Weise schildern: Die Sonde ist umgeben von einer Kühlzone, die mehrmals so dick sein kann wie der Durchmesser der Sonde selbst. Man darf dieser Kühlzone nicht die gleiche Funktion zuweisen, die in der alten Langmuirschen Theorie die Raumladungszone hat. Am Rande der Kühlzone ist nicht wie bei der Raumladungszone das Sondenpotential gegen den Außenraum durch die im Innern liegenden Raumladungen abgeschirmt, sondern es greifen schwache elektrische Felder noch weiter hinaus. Die Sondenströme sind also nicht allein durch Diffusion durch die äußere Grenze der Kühlzone bedingt, sondern der Einfluß der durchgreifenden Felder, die entweder bremsen oder beschleunigen, macht sich gegenüber der Diffusion sehr bemerkbar oder er überwiegt ihn sogar. Wenn sich die Kühlzone grundsätzlich wieder genau so verhalten würde wie die Raumladungszone, wenn also der Durchtritt von Trägern in die Sphäre der Sonde nur unter der Wirkung der Diffusion zustande käme, wäre nicht zu verstehen, warum, wie die Widerstandscharakteristiken zeigen, bei gleichem Sondenpotential verschiedene Sondenströme fließen können, je nach-

dem, wie der Widerstand im Sondenkreis bemessen wird. Vom Rande der Kühlzone bis zur Sonde besteht ein Temperaturabfall von etwa  $6000^{\circ}$  bis zur Temperatur der Sonde, die beispielsweise in der vorliegenden Arbeit zwischen  $140-670^{\circ}$  lag. Die Temperatur des Gases in der unmittelbaren Umgebung der Sonde dürfte nicht viel über der Sondentemperatur liegen. Die Temperatur der positiven Ionen wird wiederum mit der Gastemperatur (wegen der Massengleichheit beim Stoß zwischen neutralem Atom und Ion) einigermaßen im Gleichgewicht stehen. Über die Elektronentemperatur ist nun bedeutend schwieriger eine Aussage zu machen. Die Neigung der Sondencharakteristik gibt höchstens einen Aufschluß über die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der unmittelbaren Umgebung der Sonde, die ja natürlich nicht mit der Elektronentemperatur im ungestörten Bogen zu identifizieren ist. Ehe man mit dieser Angabe aber etwas anfangen kann, muß man wissen, wie sich die Temperatur der Elektronen bei ihrem Flug durch die Kühlzone verändert. Was die allgemeine Bedeutung der Sondencharakteristik in einer Hochdruckentladung anlangt, so geht die Kritik von Mason vielleicht zu weit, wenn er jegliche Ähnlichkeit mit der Sondencharakteristik in einer Niederdruckentladung leugnet, wenn er insbesondere keinen ausgesprochenen Knick in der Charakteristik findet und er davor warnt, aus einer bloßen Neigungsänderung der Charakteristik auf das Raumpotential zu schließen. Wenn man aber die Charakteristiken in Abb. 10 betrachtet, sieht man, daß es sich bei dem „Knick“ nicht einfach um eine Stelle handelt, an der sich die Neigung der Kurve ändert, sondern daß an ihr eine markierte Unstetigkeit der Neigung auftritt. Unter welchen Bedingungen dieser Knick mehr oder weniger ausgeprägt sein kann, ist auf S. 556 auseinandergesetzt worden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Knick bei Sondencharakteristiken in Hochdruckentladungen eine ähnliche oder die gleiche Bedeutung hat wie bei Niederdruckentladungen, nämlich, daß an diesem Punkte der überwiegende Anteil des Elektronenstromes aus einem Diffusionsstrom ein Strom in einem beschleunigenden Sondenfeld wird.

Die Sondencharakteristiken zeigen halblogarithmisch aufgetragen nach der Abszisse hin eine konkave Krümmung (Abb. 16). Diese Eigenschaft läßt sich als Entzugserscheinung deuten. Wenn man den Verlauf der Kurven bei kleinen Sondenströmen nach größeren Werten geradlinig extrapoliert, sieht man, daß mit steigendem Elektronenzug die Charakteristik unter dem Sollwert immer stärker zurückbleibt. Daß die konkave Krümmung der Charakteristik eine Folge des Entzugs ist, wird weiter gestützt durch die Tatsache,

daß die Charakteristik mit dem kleinsten Entzug, weil größten Widerstand im Sondenkreis, am ehesten einer geraden Linie nahekommt. Man wird also mit einigem Grund annehmen können, daß die Neigung dieser Geraden die Temperatur der Elektronen in der Umgebung der Sonde angibt. Unter den vorliegenden Verhältnissen ergaben sich dann Elektronentemperaturen von etwa  $9000^{\circ}$ . Ob diese Temperaturen über oder unter den Temperaturen der Elektronen im ungestörten Bogen liegen, läßt sich erst entscheiden, wenn man etwas Genaueres über die Bewegung der Elektronen in der Kühlzone weiß. So ist also für die Frage der Potentialbestimmung und die Ermittlung der Elektronentemperatur im Bogen noch keine sichere Methode gefunden worden, allein ist immerhin schon eine Reihe derjenigen Störeinflüsse untersucht worden, die die Anwendung der klassischen Langmuirschen Theorie im Hochdruckgebiet so außerordentlich erschweren. Im übrigen sei darauf hingewiesen, daß das Gas in der Umgebung einer Sonde bezüglich seines thermischen und elektrischen Zustandes eine ganz eigenartige Mittelstellung zwischen dem Plasma einer vollausgebildeten Entladung und einem kalten Gasraum ohne Feld einnimmt.

Einerseits ist die Temperatur und die Gasdichte in der Sondenumgebung kaum höher als im Außenraum der Entladung. Andererseits befinden sich in ihr aber hohe Konzentrationen von Trägern. Eine merkliche Rekombination im Gasraum dürfte noch nicht eingesetzt haben, während die Ionisation (etwa nach Ausweis der Masonschen Photographien) fast vollständig aufgehört hat infolge der geringen Temperatur und des Fehlens starker elektrischer Felder. Man hat also Gelegenheit, das Gas in einem Zwischenstadium zwischen ausgebildeter Entladung und kaltem, unangeregtem Zustand zu studieren. Es ist wohl möglich, daß dabei eine Reihe von interessanten Einblicken in die Natur der Hochdruckentladungen gewonnen werden können, auch wenn sich der Wunsch, auf bequeme Weise Potentialbestimmungen im Bogen zu machen, noch nicht erfüllt hat.

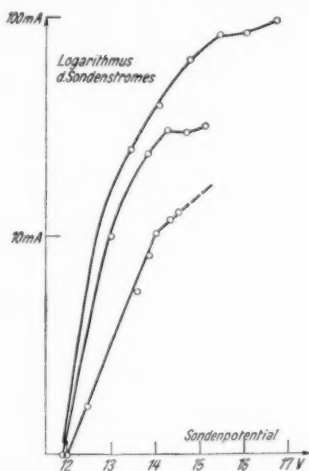


Abb. 16. Sondencharakteristiken, halblogarithmisch aufgetragen

### Zusammenfassung

Das Durchschlagen einer Sonde durch einen Bogen stört denselben stark. Die Hauptstörung wird durch den Wärmeentzug hervorgerufen. Dementsprechend hängt die Größe der Störung im wesentlichen nur von Sondenradius und Durchführungsgeschwindigkeit, nicht aber von dem an die Sonde gelegten Potential ab. Es bildet sich um die Sonde eine Kühlzone aus, die den mehrfachen Durchmesser der Sonde haben kann. Um zu einer vernünftigen Theorie der Sondenströme in Hochdruckentladungen zu kommen, muß vor allem die Bewegung der Träger in dieser Kühlzone studiert werden. Man mißt mit dem Sondenstrom bestenfalls die Temperatur der Elektronen der Kühlzone, die sowohl größer als auch kleiner als diejenige im ungestörten Plasma sein kann. Die Charakteristiken hängen stark von dem im Sondenkreis liegenden Widerstand ab, was sich als eine Entzugerscheinung erklären läßt. Außerdem sind die Sondenströme gegen die Temperatur der Sonde empfindlich. Eine verhältnismäßig kleine Temperaturerhöhung der Sonde läßt den Sondenstrom beträchtlich anwachsen. Alle Sondenmessungen, die bisher am Hochdruckbogen (1 Atm.) durchgeführt wurden, konnten aus den angeführten Gründen nicht zu richtigen Werten von Trägerkonzentrationen und Potentialen führen. Auch jetzt sind noch keine sicheren Angaben über die Zustandsgrößen im Bogen zu gewinnen, solange keine Theorie der Kühlzone existiert. Immerhin läßt sich aber schon als Regel angeben, daß man zu richtigeren Resultaten kommen wird, wenn man mit großem Widerstand im Sondenkreis und mit vorgeheizter Sonde mißt.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Herrn Prof. Cl. Schaefer danken wir für viele anregende Diskussionen, wertvolle Ratschläge und Überlassung der Mittel des Instituts, Herrn Dr. M. Steenbeck für fördernde Kritik.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für den in der Arbeit verwendeten Schleifenoszillographen, der Helmholtzgesellschaft für Bereitstellung von Mitteln zur Beschaffung der notwendigen Apparate.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 28. Juni 1938)



stört  
tzug  
rung  
win-  
ntial  
den  
einer  
ngen  
eser  
ten-  
öBer  
ann.  
nden  
läßt.  
onde  
der  
den-  
ührt  
igen  
auch  
ßen  
iert.  
n zu  
der-

sität  
viele  
der  
ritik.  
n in  
oltz-  
not-



*A. Sommerfeld.*

**ZUM 70. GEBURTSTAGE**

**GEWIDMET VON**

**SCHÜLERN UND FREUNDEN**

**5. Dezember 1938**